

# Diboran(4)-Verbindungen — Neue Derivate und Übergangsmetallkomplexe

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Wiebke Drescher  
aus Hamburg

1. Referent: Privatdozent Dr. Christian Kleeberg  
2. Referent: Professor Dr. Dr. h.c. Dr. h.c. Matthias Tamm  
Eingereicht am: 18.09.2019  
Mündliche Prüfung (Disputation) am: 13.12.2019  
Druckjahr 2020

### Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

#### **Publikationen**

- W. Oschmann, C. Borner und C. Kleeberg: Unsymmetrical diborane(4) derivatives by copper mediated B–B coupling. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 5318–5327.
- W. Drescher, C. Borner, D. J. Tindall und C. Kleeberg: Exploring unsymmetrical diboranes(4) as boryl ligand precursors: platinum(II) *bis*-boryl complexes. *RSC Advances* **2019**, 9, 3900–3911.
- W. Drescher und C. Kleeberg: Terminal versus Bridging Boryl Coordination in N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Boryl Complexes: Syntheses, Structures, and Dynamic Behavior. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8215–8229.

#### **Tagungsbeiträge**

- W. Oschmann, C. Kleeberg: Towards the Versatile *N*-functionalisation of Unsymmetrical Diborane(4) Derivatives or “How to Functionalise pinB-Bdab?”. Borchemikertreffen, Schney (**2017**).
- W. Oschmann, C. Borner, C. Kleeberg: Synthese unsymmetrischer Diboran(4)-Derivate durch kupfervermittelte Bor-Bor-Bindungsknüpfung. 21. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Braunschweig (**2018**).
- W. Oschmann, C. Kleeberg: Fun with Copper Boryl Complexes: Expect the Unexpected. Borchemikertreffen, Nördlingen (**2018**).
- W. Drescher, C. Borner, C. Kleeberg: Unsymmetrical Diborane(4) Derivatives: Synthesis and Coordination Chemistry. European Conference on Boron chemistry – Euroboron 8, Montpellier (**2019**).

#### **Posterbeiträge**

- W. Oschmann, C. Kleeberg: New Developments in Diborane(4) Chemistry or „How to Deprotonate pinB-Bdab“. 8. Braunschweiger JungChemiker Tagung, Braunschweig (**2017**).
- W. Oschmann, C. Kleeberg: Towards the Versatile *N*-Functionalisation of Unsymmetrical Diborane(4) Derivatives. 20. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Kiel (**2017**).
- W. Drescher, C. Borner, C. Kleeberg: Synthesis of Unsymmetrical Diborane(4) Derivatives *via* Copper-Mediated Boron-Boron-Coupling. International Conference On Phosphorus, Boron and Silicon – PBSi 2018, Barcelona (**2018**).
- W. Drescher, C. Kleeberg: Interconverting Linear and  $\mu$ -Boryl NHC-Copper Complexes. Conference on Organometallic Chemistry – EuCOMC XXIII, Helsinki (**2019**).





„Kristall ist, wenn's streut“

– frei nach Werner Massa –



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1. Das Element Bor .....	1
1.2. Diboran(4)-Verbindungen.....	3
1.3. Übergangsmetallkomplexe.....	9
1.3.1. Ligandeneigenschaften – der <i>trans</i> -Einfluss.....	10
1.3.2. Synthese von Borylkomplexen .....	15
1.4. Verwendung von Diboran(4)-Verbindungen .....	23
1.4.1. Hydroborierung.....	24
1.4.2. C-X-Aktivierung und Kreuzkupplung.....	27
1.4.3. Aktivierung kleiner Moleküle.....	30
1.5. Zielsetzung und Motivation.....	32
<b>2. Synthese und N-Funktionalisierung unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen.....</b>	<b>36</b>
2.1. Synthese von pinB-Bap (5) .....	36
2.2. Deprotonierung von pinB-Bdab (V).....	40
2.2.1. Kalium- <i>tert</i> -butoxid .....	41
2.2.2. <i>tert</i> -Butyllithium.....	46
2.2.3. Lithiumtetramethylpiperidid.....	54
2.2.4. Struktureller Vergleich der deprotonierten Spezies .....	57
2.3. Deprotonierung von cat*B-Bdab (3).....	59
2.4. N-Methylierung deprotonierter Spezies.....	61
2.5. Funktionalisierung von pinB-Bdab (V).....	65
<b>3. Kupfer(I)-vermittelte Bor-Bor-Kupplung zu unsymmetrischen Diboran(4)-Derivaten .....</b>	<b>67</b>
3.1. Synthese und Struktur .....	67
3.2. NMR-Spektroskopie .....	80
3.3. Atomökonomie .....	81

<b>4. Synthese und Charakterisierung neuartiger bis-Borylkomplexe.....</b>	<b>83</b>
4.1. Platin(II)-bis-borylkomplexe.....	83
4.2. Rhodium(III)-bis-borylkomplexe.....	94
4.3. Struktureller Vergleich verschiedener synthetisierter bis-Borylkomplexe .....	101
<b>5. Cobaltborylkomplexe .....</b>	<b>103</b>
5.1. Synthese und Reaktivität von $[(PMe_3)_4Co(Bcat)]$ ( <b>VII</b> ) und $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$ ( <b>20</b> ) .....	103
5.1.1. Mono-Borylkomplexe.....	103
5.1.2. Tris-Borylkomplexe .....	108
5.2. Strukturelle Untersuchungen zu $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$ ( <b>20</b> ) .....	116
5.3. DFT-Rechnungen zu $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$ ( <b>20</b> ) .....	121
5.4. $[(PMe_3)_3Co(Cl)]$ als Edukt .....	122
<b>6. Umwandlung linearer in <math>\mu</math>-Boryl-verbrückte Carben-Kupfer-Borylkomplexe .....</b>	<b>126</b>
6.1. Synthese linearer und $\mu$ -Bcat-verbrückter NHC-Kupfer-Borylkomplexe.....	126
6.1.1. NMR-Spektroskopie – $[(SIDipp)Cu]_2[\mu-Bcat/H][Bcat_2]$ ( <b>[26x27y]</b> ) $[Bcat_2]$ .....	139
6.1.2. Reaktion mit weiteren Lewis-Säuren .....	143
6.2. Synthese Bdmab-basierter SIDipp-Kupfer-Borylkomplexe .....	155
6.2.1. Reaktivität von $[(SIDipp)Cu-Bdmab]$ ( <b>31</b> ) gegenüber Lewis-Säuren .....	162
6.3. Struktureller Vergleich der $\mu$ -borylverbrückten Kupfer(I)-Komplexe.....	172
<b>7. Zusammenfassung .....</b>	<b>176</b>
<b>8. Experimenteller Teil .....</b>	<b>190</b>
8.1. Allgemeine Bemerkungen.....	190
8.2. Synthese und N-Funktionalisierung unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen .....	193
8.2.1. Versuche zur Deprotonierung von pinB-Bdab ( <b>V</b> ) und cat*B-Bdab ( <b>XI</b> ) .....	193
8.2.2. Versuche Synthese von pinB-Bap ( <b>5</b> ) – Isolation von pinBap ( <b>5a</b> ), 1,1,2,2-B <sub>2</sub> ap <sub>2</sub> ( <b>5b</b> ) und 1,2,1,2-B <sub>2</sub> ap <sub>2</sub> ·HNMe <sub>2</sub> ( <b>5c</b> ).....	203
8.2.3. Synthese von pinB-Bd(SiMe <sub>2</sub> Cl)ab ( <b>10</b> ) .....	205
8.3. Kupfer(I)-vermittelte Synthese neuer unsymmetrischer Diboran(4)-Derivate.....	207
8.3.1. Kupplungsreaktionen.....	207
8.3.2. Wiedergewinnung $[(IDipp)Cu-X]$ aus den Cu(I)-vermittelten Bor-Bor- Kupplungen .....	213

8.4. Synthese und Charakterisierung neuartiger Übergangsmetallborylkomplexe.....	214
8.4.1. Platin(II)-bis-borylkomplexe .....	214
8.4.2. Rhodium(III)-bisborylkomplexe.....	224
8.5. Cobaltborylkomplexe .....	227
8.5.1. [Co(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Bcat)] ( <b>VII</b> ).....	227
8.5.2. [Co(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][catBMe <sub>2</sub> ] ( <b>19</b> ).....	228
8.5.3. [(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Co(Bcat) <sub>3</sub> ] ( <b>20</b> ).....	229
8.5.4. NMR-Versuche.....	230
8.5.5. [(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Co(Cl)] als Edukt.....	233
8.6. Lineare und $\mu$ -borylverbrückte Kupfer(I)-Borylkomplexe.....	236
8.6.1. [(IDipp)Cu-Bcat] ( <b>13</b> ·(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )) .....	236
8.6.2. [((IDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bcat)][Bcat <sub>2</sub> ] ( <b>[24]</b> [Bcat <sub>2</sub> ]) .....	237
8.6.3. [(SIDipp)Cu-Bcat] ( <b>25</b> ) .....	238
8.6.4. [((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bcat)][Bcat <sub>2</sub> ]·[((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -H)][Bcat <sub>2</sub> ] ( <b>[26</b> <sub>x</sub> <b>27</b> <sub>y</sub> ][Bcat <sub>2</sub> ]) ..	240
8.6.5. catB-O <sup>t</sup> Bu .....	244
8.6.6. [K(18-K-6)][Bcat <sub>2</sub> ] .....	245
8.6.7. [nBu <sub>4</sub> N][Bcat <sub>2</sub> ] <sup>[197]</sup> .....	246
8.6.8. [((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bcat)][BF <sub>4</sub> ] ( <b>[26]</b> [BF <sub>4</sub> ]).....	246
8.6.9. [((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bcat)][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>[26]</b> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]) .....	246
8.6.10. [(SIDipp)Cu-OEt <sub>2</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>29</b> ).....	248
8.6.11. [((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bcat)][catB-BPh <sub>3</sub> ] ( <b>[26]</b> [catB-BPh <sub>3</sub> ]).....	249
8.6.12. [(SIDipp)Cu(catB-BPh <sub>3</sub> )] ( <b>30</b> ) .....	250
8.6.13. [(SIDipp)Cu-Bdmab] ( <b>31</b> ).....	252
8.6.14. [((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bdmab)][Bcat <sub>2</sub> ] ( <b>[32]</b> [Bcat <sub>2</sub> ]) .....	253
8.6.15. [((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bdmab)][BF <sub>4</sub> ] ( <b>[32]</b> [BF <sub>4</sub> ]) .....	254
8.6.16. [((SIDipp)Cu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Bdmab)][dmabB-BPh <sub>3</sub> ] ( <b>[32]</b> [dmabB-BPh <sub>3</sub> ]) .....	255
8.6.17. NMR-Versuche.....	257
<b>9. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>260</b>



## Abkürzungsverzeichnis und Erläuterungen

18-K-6	18-Krone-6, C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	I <sup>t</sup> Bu	1,3-Bis- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
Ac	acetyl-	<i>J</i> , <i>J</i> <sub>A-B</sub>	NMR-Kopplungskonstante zwischen Wasserstoffatomen oder den Atomsorten A und B
AIM	atoms in molecules	L	allgemeiner Ligand
ap	(NH)(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen	LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
äq.	äquatorial	LTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
Äq.	Äquivalente	M, [M]	metallhaltiges Komplexfragment
Aufarb.	Aufarbeitung	<sup>Me</sup> I <sup>Pr</sup>	1,3- <i>iso</i> -Propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
ax.	axial	<sup>Me</sup> IMe	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
B', B'', B'''	BR <sub>2</sub>	<i>mer</i>	meridonal
BN	<i>N</i> -(2-pyridyl)-phenylenediaminoboran	<i>mes</i>	2,4,6-trimethylphenyl = mesityl-
bpy	2,2'-Dipyridin	mmab	(NH)(N(CH <sub>3</sub> ))C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen
br	breit	MS	Massenspektrometrie
cat	1,2-O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen	n. b.	nicht bestimmt
cat*	3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatecholato, in Abk. für Bor-Verbindungen	neop	(OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen
cod	1,5-Cyclooctadien	NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
δ	chemische Verschiebung	NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
d(R)ab	1,2-(NR) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen	NOESY	Nuclear overhauser effect spectroscopy
dab	1,2-(NH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 1,2-(N)(NH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> oder 1,2-(N) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen	OTf	Triflat
dan	1,8-(NH) <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen	pin	(OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen
dba	Dibenzylideneacetone	PNP	2,5-Bis-(di- <i>tert</i> -butylphosphinomethyl)pyrrol
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	POCOP	((4,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3-phenylene)-bis(oxy))bis-di- <i>iso</i> -propylphosphan
DFT	Dichtefunktionaltheorie	POP	9,9-Dimethyl-4,5-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)xanthene)
dipp	2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl	(R)En	(N(R)CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen
dmab	1,2-(N(CH <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen	R, R <sub>x</sub>	allgemeiner organischer Rest
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen	RT	Raumtemperatur
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie-Messung	SIDipp	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden
dtbpy	3,3'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridin	SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden
Δ <i>w</i> <sub>½</sub>	Halbhöhenbreite in Hz	Smp.	Schmelzpunkt
E, X	Heteroatom, anionischer Ligand	<sup>t</sup>	tertiär-
EA	Elementaranalyse	tceg	Tetracyanoethylenglycolat, in Abk. für Bor-Verbindungen
eg	(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , in Abk. für Bor-Verbindungen	TMEDA	<i>N,N'</i> -Tetramethylethylenediamin
EI	Elektronenstoßionisation	TMS	trimethylsilyl-
<i>fac</i>	facial	UV/Vis	Spektroskopie im ultravioletten/sichtbaren Bereich
f., ff.	folgende, fortfolgende	VT	variable Temperatur
GC/MS	gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie	wässr.	wässrig
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation	Zers.	Zersetzung
HMDS	Hexamethyldisilazid		
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie		
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence		
IDipp	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolin-2-yliden		





# 1. Einleitung

## 1.1. Das Element Bor

Zentrales Thema dieser Dissertation ist das Element Bor und seine molekül- und koordinationschemischen Eigenschaften.

Erste Hinweise auf die Verwendung von Borax (auch Tinkal genannt,  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) reichen 4000 Jahre zurück. In babylonischer Literatur können ähnliche Worte wie zum Beispiel „boorak“, „bayrach“, „borar“ oder auch „tincar“ gefunden werden. Diese Worte werden im Zusammenhang mit dem „fernen Osten“ erwähnt, was auf Tibet schließen lässt, da dort Borax-Vorkommen zu finden sind. Jedoch sind diese ersten Erwähnungen mit Vorsicht zu betrachten. Die ersten nahezu gesicherten Aufzeichnungen für die Verwendung von Borax stammen aus dem arabischen Raum aus dem Jahr 762 v. Chr.<sup>[1,2]</sup> Im 13. Jahrhundert n. Chr. gelangte Borax schließlich auch nach Europa, Venedig hielt lange ein Monopol für aus Asien importierte Ware. Dies änderte sich, als in den 1770er Jahren Borsäurevorkommen in der Toskana entdeckt wurden. Sowohl Borax als auch Borsäure wurden und werden für die Glasproduktion und das Lötten von Gold verwandt.<sup>[1]</sup> Erst 1808 haben unabhängig voneinander Sir H. DAVY in London und J.-L. GAY-LUSSAC und L. J. THÉNARD in Paris von der ersten Synthese elementaren Bors durch Reduktion von Borsäure berichtet. Durch Reduktion von Bortrioxid  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit Magnesium – vorgestellt von H. MOISSAN 1895 – konnte Bor erstmals im industriellen Maßstab dargestellt werden.<sup>[1]</sup> Auch heute noch wird Bor hauptsächlich (55%<sup>[1]</sup>) für Glas- und Keramikwaren verwandt, eines der gängigsten Beispiele im Laboralltag ist das Borosilikatglas, aus dem nahezu alle Laborglasgeräte gefertigt sind.

Elementares Bor hoher Reinheit wird heutzutage durch Reduktion von Bortrichlorid oder -bromid mit Wasserstoff bei 1000–1400 °C an Wolfram- oder Tantaldrähten oder durch thermische Zersetzung von Bortriiodid oder Diboran(6) ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) bei 600–800 °C an Tantal- oder Wolframoberflächen erhalten.<sup>[3]</sup> Durch die Wahl der Temperatur und der Oberfläche, an der das elementare Bor abgeschieden wird, kann der Zustand des gebildeten Bors beeinflusst werden, es können verschiedene allotrope kristalline Formen oder amorphes Bor erhalten werden.<sup>[3]</sup> Die häufigsten kristallinen Formen sind  $\alpha$ -rhomboedrisches,  $\beta$ -rhomboedrisches und  $\beta$ -tetragonales Bor (Abbildung 1-1).<sup>[4]</sup>

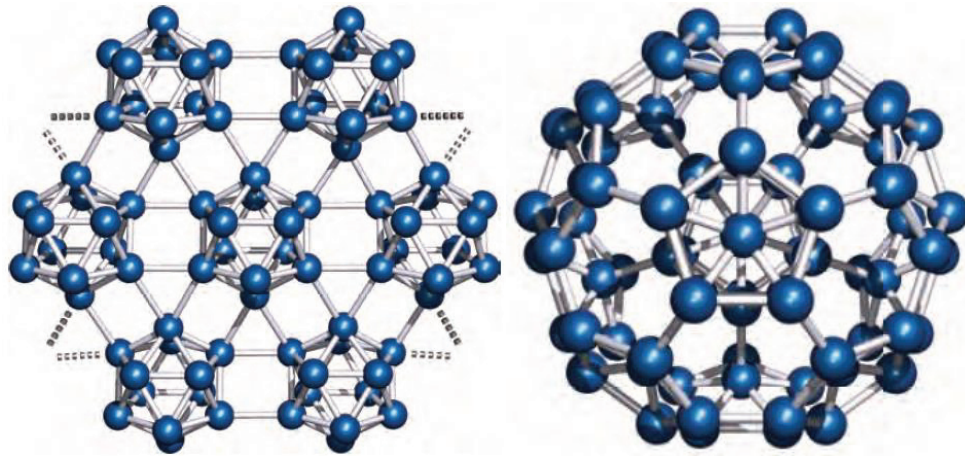


Abbildung 1-1: Ausschnitte der kristallinen  $\alpha$ - (links) und  $\beta$ -rhomboedrischen (rechts) Form von elementarem Bor.<sup>[4]</sup>

In all diesen Allotropen werden  $B_{12}$ -Ikosaeder gefunden, jedes Boratom besitzt in diesen Ikosaedern fünf nächste Nachbarn. Da Bor jedoch nur drei Valenzelektronen besitzt, werden in diesen Ikosaedern für Borcluster typische Mehrzentrenbindungen ausgebildet.<sup>[3]</sup> Abbildung 1-1 zeigt Ausschnitte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -rhomboedrischen Form des Bors. Im  $\alpha$ -rhomboedrischen Allotrop sind  $B_{12}$ -Ikosaeder miteinander verknüpft, jedes Boratom ist an wenigstens einen nächsten Ikosaeder gebunden. Der Ausschnitt des  $\beta$ -rhomboedrischen Allotrops zeigt einen fullererenartigen  $B_{60}$ -Käfig, in dessen Mitte sich ein  $B_{12}$ -Ikosaeder befindet. An jedes Boratom des Ikosaeders ist ein weiteres Boratom gebunden, diese zwölf Atome verbinden den inneren Ikosaeder mit dem  $B_{60}$ -Käfig. Insgesamt ergibt sich eine  $B_{84}$ -Einheit, die fragmentiert als  $[(B_{12})(B_{12})(B_{60})]$  beschrieben werden kann. Diese  $B_{84}$ -Einheit bildet den Grundbaustein der  $\beta$ -rhomboedrischen Form des Bors.<sup>[4]</sup>

Bor tritt in den zwei natürlichen Isotopen  $^{10}\text{Bor}$  und  $^{11}\text{Bor}$  auf, wobei beide Isotope besondere, nützliche Eigenschaften besitzen.<sup>[1]</sup>  $^{10}\text{Bor}$  besitzt eine natürliche Häufigkeit von 20% und weist sehr gute Eigenschaften als Neutroneneinfangmaterial auf. So wird es zum Beispiel als Kontrollstab in Nuklearreaktoren oder in der Bor-Neutroneneinfangtherapie (BNCT für engl. boron neutron capture therapy) genutzt.<sup>[1,5]</sup>  $^{10}\text{Bor}$ -Atome besitzen einen Kernspin von 3,  $^{11}\text{Bor}$ -Atome einen von 3/2, beide Kerne sind daher NMR-aktiv, wobei aufgrund der höheren natürlichen Häufigkeit und des kleineren Quadrupolmomentes meistens der  $^{11}\text{B}$ -Kern verwandt wird.<sup>[4,6]</sup> Diese NMR-Aktivität ist natürlich ein großer Vorteil im Laboralltag, so lassen sich schnell Reaktionsfortschritte anhand von  $^{11}\text{B}$ -Verschiebungen feststellen.

## 1.2. Diboran(4)-Verbindungen

Als Diboran(4)-Verbindung werden Diborane bezeichnet, die von vier Substituenten (Suffix (4)) umgeben sind.<sup>[7]</sup> Hier werden nur zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen beobachtet. Anders als im bekannten Diboran(6) ( $B_2H_6$ ), hier kann die zentrale  $B_2H_2$ -Einheit durch je eine drei-Zentren-zwei-Elektronenbindungen entlang zweier B-H-B-Einheiten oder durch eine Bor-Bor- $\sigma$ -Bindung mit zusätzlicher vier-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung für die zwei  $\mu$ -Wasserstoffatomen beschrieben werden.<sup>[3]</sup>

Innerhalb der Klasse der Diboran(4)-Verbindungen können zwei Gruppen unterschieden werden, die symmetrischen und die unsymmetrischen. Wenn alle Substituenten gleich sind, wird von einem symmetrischen Diboran(4) gesprochen. Sind verbrückende Substituenten gebunden, so kann weiterhin zwischen den 1,1,2,2- und 1,2,1,2-Derivaten unterschieden werden (Abbildung 1-2).<sup>[8,9-12]</sup>

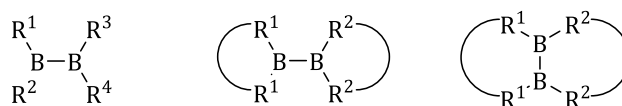
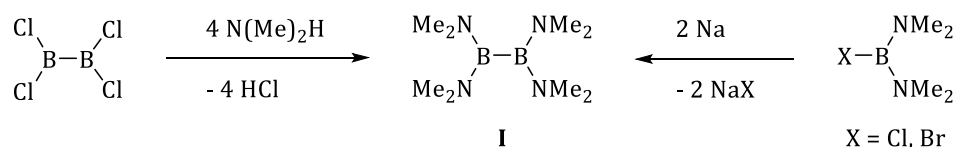


Abbildung 1-2: Verschiedene Diboran(4)-Substitutionsmuster, links: bis zu vier unterschiedliche Substituenten, Mitte und rechts: 1,1,2,2- und 1,2,1,2-Derivate.

Als erste Diboran(4)-Verbindung wurde 1925 das symmetrische  $B_2Cl_4$  von STOCK, BRANDT und FISCHER vorgestellt.<sup>[13]</sup> Diese untersuchten das Verhalten verschiedener Elementchloride im Zink-Lichtbogen und konnten so  $B_2Cl_4$  aus  $BCl_3$  gewinnen. Es folgten viele weitere Diboran(4)-Derivate, bei denen als  $R^1$  bis  $R^4$  zum Beispiel Halogenatome, Alkyl- und Arylgruppen und heteroatomhaltige Bausteine – mit Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelatomen – enthalten sind.<sup>[14]</sup>

Als Durchbruch für die Diboran(4)-Chemie kann die Entdeckung von Tetrakisdimethylaminodiboran(4) ( $B_2(NMe_2)_4$ , **I**) betrachtet werden. 1954 berichteten URRY *et al.* von dieser Entdeckung, die jedoch nur mithilfe einer Elementaranalyse belegt wurde (Schema 1-1 links).<sup>[15]</sup> Sechs Jahre später konnte von BROTHERTON *et al.* eine geeignete Syntheseroute über eine reduktive Kupplung von  $B(NMe_2)_2X$  ( $X = Cl, Br$ ) mithilfe von Natrium vorgestellt werden (Schema 1-1 rechts).<sup>[16]</sup>



Schema 1-1: Darstellung von  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**) nach URRY (links) und BROTHERTON (rechts).<sup>[15,16]</sup>

Der große Vorteil dieser Verbindung ist die hohe Stabilität, selbst an Luft bei 200 °C findet eine Zersetzung nur langsam statt.<sup>[17]</sup> Diese Stabilität wird durch eine  $\pi$ -Bindung von den gefüllten p-Orbitalen der Stickstofftome zum leeren p-Orbital am Boratom erreicht (Abbildung 1-3 links). Diese Art der Stabilisierung kann auch in Tetraalkoxydiboran(4)-Verbindungen gefunden werden. So können auch *N*-heterozyklische Carbene stabilisiert werden, durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome wird der Singulett-Zustand ermöglicht (Abbildung 1-3 rechts).

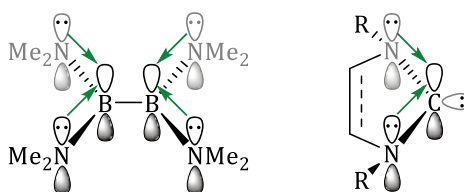
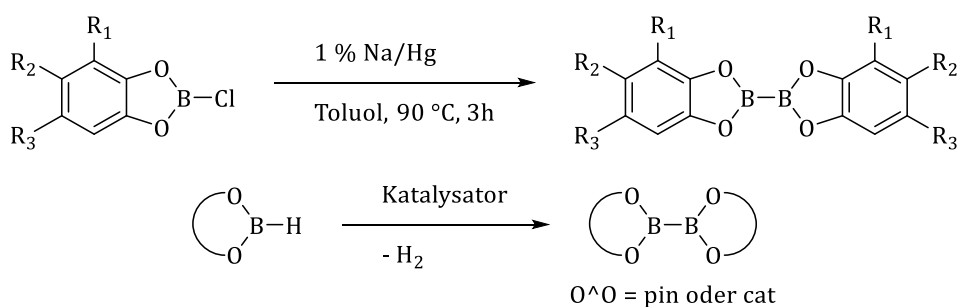


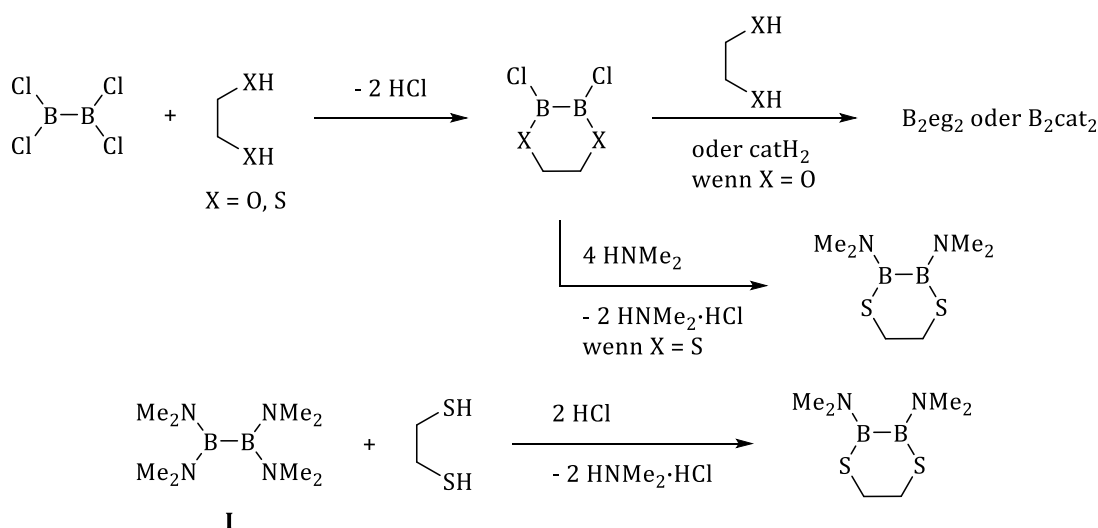
Abbildung 1-3:  $\pi$ -Stabilisierung durch Elektronenpaare der Stickstoffatome in  $B_2(NMe_2)_4$  und Singulett-Carben.

In Anlehnung an die Synthese von  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**) von BROTHERTON *et al.* wurde 2003 von HARTWIG *et al.* die Synthese symmetrischer  $B_2cat_2$ -Derivate (cat = 1,2- $O_2C_6H_4$ ) unter Verwendung von Natriumamalgam vorgestellt (Schema 1-2 oben).<sup>[18]</sup> So war es unter anderem möglich, Substituenten an den Catecholringen einzuführen, welche beispielsweise die Löslichkeit erhöhen können. Außerdem konnten erstmals andere Bausteine als beispielsweise  $-B(NMe_2)_2$  miteinander verknüpft werden. Einige Jahre später stellten BRAUNSCHWEIG und GÜTHLEIN eine metallkatalysierte Dehydrokupplung zweier Borane zur Bildung der symmetrischen Diborane(4) Bispinolatodiboran(4) ( $B_2pin_2$  (**II**), pin =  $(OC(CH_3)_2)_2$ ) und Biscatecholodiboran(4) ( $B_2cat_2$  (**III**)) vor (Schema 1-2 unten, vgl. Abbildung 1-4).<sup>[19-21]</sup>



Schema 1-2: Synthese symmetrischer Diborane(4) nach HARTWIG (oben) und BRAUNSCHWEIG und GÜTHLEIN (unten).<sup>[18-21]</sup>

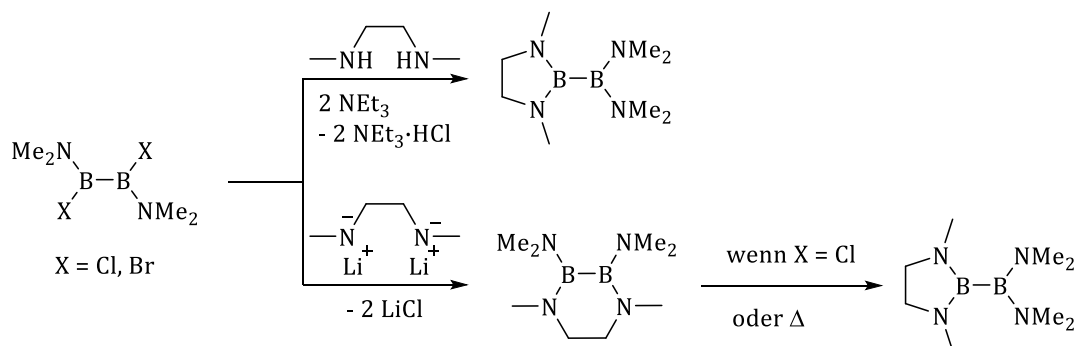
Schon im Jahr 1986 beschäftigten sich WELCH *et al.* mit der Synthese unsymmetrisch substituierter Diboran(4)-Verbindungen. Im Fokus stand hier die Umsetzung von  $B_2Cl_4$  oder  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**) mit Diolen und Dithiolen (Schema 1-3).<sup>[22]</sup>



Schema 1-3: Erste Untersuchungen zur Synthese unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen nach WELCH et al.<sup>[22]</sup>

Für diese Beispiele konnte nicht endgültig bestimmt werden, ob die 1,1,2,2- oder 1,2,1,2-Isomere vorliegen. Es wurden lediglich Vermutungen aufgrund von NMR-Daten angestellt. Diese können unter Umständen recht eindeutig sein, sofern die chemischen Umgebungen der Boratome im 1,1,2,2-Isomer stark unterschiedlich sind, sodass zwei getrennte chemische Verschiebungen für die zwei nicht äquivalenten Boratome beobachtet werden können. Hingegen wird für das 1,2,1,2-Isomer nur ein Signal für die zwei äquivalenten Boratome erwartet. Werden jedoch die im allgemeinen sehr breiten Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum für dreifach-koordinierte Boratome in Betracht gezogen, reichen NMR-Daten allein für eine sichere Bestimmung nicht aus. Weitere Versuche, die erhaltenen 1,2-Isomere weiter umzusetzen, verliefen ohne Erfolg.<sup>[22]</sup>

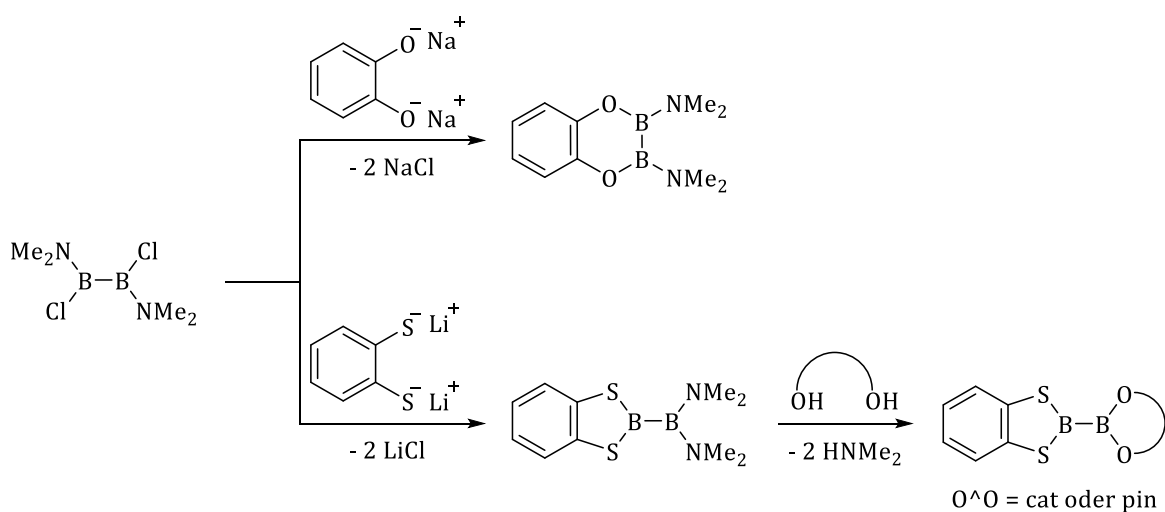
Sechs Jahre später versuchte eine Gruppe um LODERER herauszufinden, unter welchen Umständen selektiv eines der beiden Isomere (1,1,2,2 oder 1,2,1,2) erhalten werden kann. Dazu wurden verschiedene Experimente durchgeführt, die in Schema 1-4 zusammengefasst sind.<sup>[11]</sup>



Schema 1-4: Untersuchungen zur Selektivität von LODERER et al.<sup>[11]</sup>

Zum einen konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von *N,N*-Dimethylethylendiamin (= MeEnH<sub>2</sub>) ausschließlich das 1,1-Isomer erhalten wird. Wird jedoch das entsprechende Lithiumamid zugesetzt, kann zunächst das 1,2-Isomer beobachtet werden, welches sich – bei Verwendung von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Edukt – mit der Zeit in das 1,1-Isomer umwandelt. Wenn B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> als Edukt eingesetzt wird, findet diese Umwandlung jedoch nicht statt. Sie kann aber auch durch Erhitzen auf über 100 °C oder längeres Stehenlassen einer Lösung des isolierten 1,2-Isomers beobachtet werden. Diese Beobachtungen veranlassten LODERER *et al.* zu der Annahme, dass das 1,2-Isomer das kinetische und das 1,1-Isomer das thermodynamisch bevorzugte Produkt ist.<sup>[11,23,24]</sup> Es bleibt zu erwähnen, dass häufig unumgesetztes Edukt und das symmetrische Produkt B<sub>2</sub>(MeEn)<sub>2</sub> beobachtet wurden.<sup>[11]</sup>

Im Jahr 2000 fanden LESLEY *et al.* heraus, dass die Verwendung von Natriumcatecholats beziehungsweise Lithiumdithiocatecholats zu einem unterschiedlichen Reaktionsverlauf führt (Schema 1-5).<sup>[10]</sup>



Schema 1-5: Untersuchungen von LESLEY *et al.* mit Catecholats und Dithiocatecholats.<sup>[10]</sup>

Hierbei wurde gezeigt, dass mit dem Catecholats das 1,2-Isomer und mit dem Dithiocatecholats das entsprechende 1,1-Isomer erhalten wird. Daraus schließen auch LESLEY *et al.*, dass das 1,2-Isomer das kinetische und das 1,1-Isomer das thermodynamische Produkt dieser Reaktion darstellt.<sup>[23,24]</sup> Außerdem konnte das Dithiolat-Derivat weiter B-funktionalisiert werden, es konnten (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)B-Bpin und (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)B-Bcat erhalten werden. Auch hier wurden in den meisten Fällen zusätzlich die entsprechenden symmetrischen Derivate beobachtet.<sup>[10]</sup>

B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**I**) hat sich als eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien zur Synthese von Diboran(4)-Verbindungen entwickelt. Ausgehend von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**I**) ist es möglich, eine große Vielfalt an symmetrischen und unsymmetrischen sowie 1,2,1,2- und 1,1,2,2-Isomeren von Diboran(4)-Verbindungen und weitere Derivate darzustellen. In Abbildung 1-4 ist nur eine kleine Auswahl der Möglichkeiten gezeigt.<sup>[25–32]</sup> Die Substitution der Dimethylaminingruppen durch neue Gruppen kann entweder durch

Erhitzen der Reaktionsmischung oder durch Zugabe von HCl vorangetrieben werden. Wird die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt, wird gasförmiges Dimethylamin aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben. Wird HCl in stöchiometrischen Mengen hinzugegeben, entsteht Dimethylammoniumchlorid als Nebenprodukt, welches als Salz ausfällt und so zur Triebkraft der Reaktion beiträgt. HCl kann in einigen Fällen auch nur in katalytischen Mengen hinzugegeben werden. Es ist anzunehmen, dass durch die Zugabe von HCl die B-N-Bindung aktiviert wird. Denkbar ist, dass zunächst der Dimethylaminsubstituent durch einen Chloridsubstituenten ausgetauscht wird – wodurch die Lewis-Acidität der Boratome erhöht wird – und erst danach der neue Substituent gebunden wird. Katalytische Mengen der Säure reichen nur in solchen Fällen, wenn besonders stabile Bor-Sauerstoff-Bindungen ( $D_0=536 \text{ kJ/mol}^{[33]}$ ) gebildet werden.

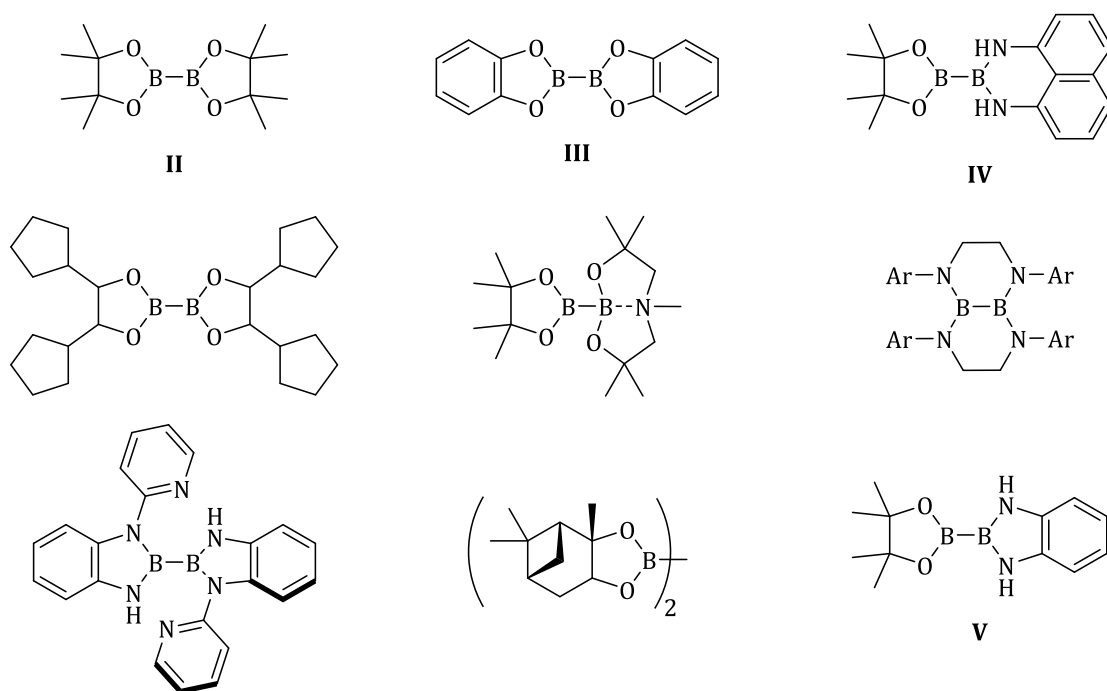
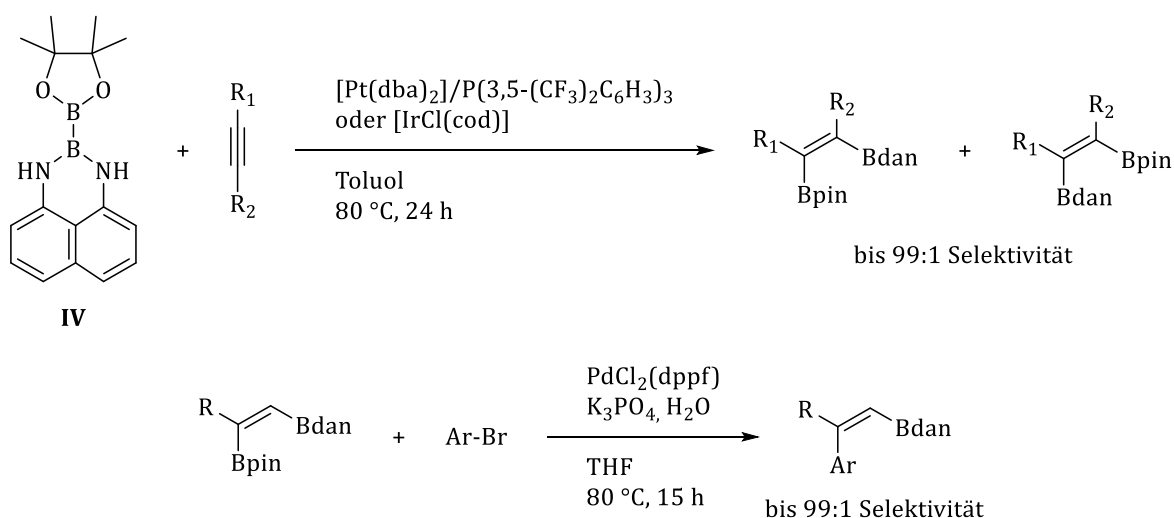


Abbildung 1-4: Beispiele für Diboran(4)-Verbindungen und weitere Derivate, die aus  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**) dargestellt werden können; unter anderem  $B_2pin_2$  (**II**),  $B_2cat_2$  (**III**), pinB-Bdan (**IV**) und pinB-Bdab (**V**).<sup>[25–32]</sup>

Abbildung 1-4 zeigt unter anderem auch die zwei wohl verbreitetsten Diboran(4)-Verbindungen  $B_2pin_2$  (**II**) und  $B_2cat_2$  (**III**). Diese werden sowohl in der anorganischen als auch der organischen Chemie verwandt. In der organischen Chemie hat sich vor allem  $B_2pin_2$  (**II**) als beliebtes Reagenz zur Bor-Funktionalisierung hervorgetan.<sup>[17]</sup> Von besonderem Interesse sind unsymmetrische Diboran(4)-Verbindungen, da hier selektive Reaktivitäten zu erwarten sind. So konnten IWADATE und SUGINOME im Jahr 2010 von einer regioselektiven Funktionalisierung von unsymmetrischen Alkinen berichten (Schema 1-6).<sup>[32]</sup>



Schema 1-6: Selektive Funktionalisierung von Alkinen nach IWADATE und SUGINOME.<sup>[32]</sup>

Mithilfe eines Platin- oder Iridiumkatalysators können unsymmetrische Alkine mit pinB-Bdan (**IV**, danH<sub>2</sub> = 1,10-Diaminonaphthalin) stereoselektiv diboriert werden. In diesem Diboralken besitzt die Lewis-acidere Bpin-Einheit eine größere Reaktivität, sodass in einer nachgelagerten SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung<sup>[34]</sup> selektiv an dieser Stelle eine C-C-Bindungsknüpfung stattfinden kann.<sup>[32]</sup> In Kapitel 1.4 wird näher auf die Verwendung von Diboranen(4) eingegangen. Nach der gleichen Vorschrift zur Synthese von pinB-Bdan (**IV**) konnten KLEEBERG *et al.* im Jahr 2014 auch pinB-Bdab (**V**, dabH<sub>2</sub> = 1,2-Diaminobenzol) gezielt darstellen.<sup>[35]</sup> Durch anschließende *N*-Funktionalisierung von **V** konnten auch weitere unsymmetrische Diborane(4) pinB-Bd(R)ab (**Va-d**, R = Me, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Bn, TMS) erhalten werden.<sup>[35,36]</sup>

Sowohl in B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) als auch in pinB-Bdan (**IV**) und pinB-Bdab (**V**) wird eine zusätzliche Stabilisierung durch die anellierten Benzol- beziehungsweise Naphthalinringe angenommen. Diese zeichnen sich durch eine erhöhte Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte aus.<sup>[27,37]</sup>



### 1.3. Übergangsmetallkomplexe

NÖTH und SCHMID postulierten 1963 die Isolation der ersten kovalent gebundenen Mangan- und Eisenborylkomplexe.<sup>[38]</sup>

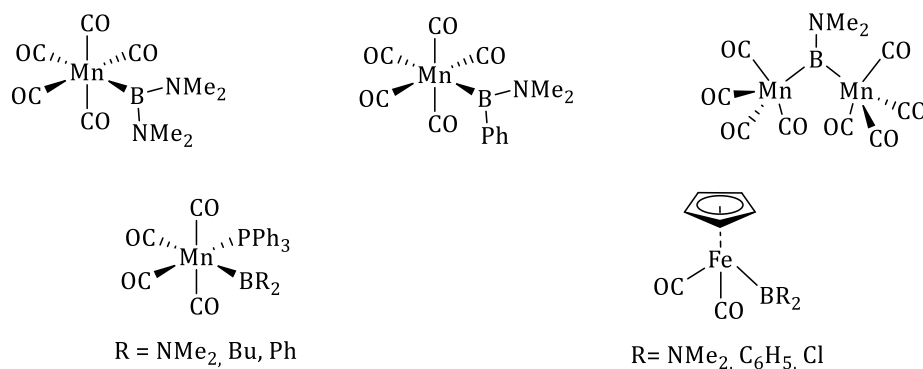


Abbildung 1-5: Erste von NÖTH und SCHMID vorgestellte Borylkomplexe.<sup>[38]</sup>

Allein von diesen beiden Autoren wurden in den folgenden dreizehn Jahren sechzehn Arbeiten zu Übergangsmetallborylkomplexen veröffentlicht.<sup>[39]</sup> Aufgrund fehlender technischer Mittel wurden die meisten der postulierten Verbindungen nach heutigem Standard nur ungenügend charakterisiert (Schmelzpunkt, Elementaranalyse, IR- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie), vor allem fehlen Röntgenstrukturdaten, die die vorgeschlagenen Konnektivitäten belegen. Im Laufe der Zeit kamen daher immer häufiger Zweifel auf.<sup>[40]</sup> Die ersten auch kristallographisch belegten und umfassend charakterisierten Borylkomplexe wurden 1990 von KNORR und MEROLA und BAKER *et al.* beschrieben (Abbildung 1-6).<sup>[41,42]</sup>

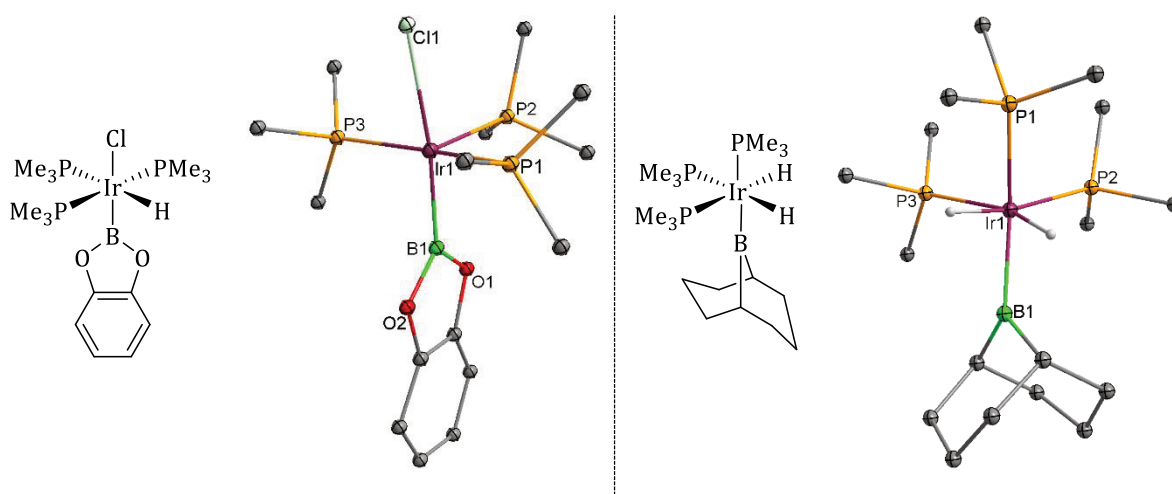


Abbildung 1-6: Lewis- und Komplexstrukturen der ersten umfassend charakterisierten Iridium-Borylkomplexe.<sup>[41,42]</sup>

Die beschriebenen Komplexe  $[\text{Ir}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^{[42]}$  und  $[\text{Ir}(\text{BC}_8\text{H}_{14})(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3]^{[41]}$  wurden vor dem Hintergrund der Iridiumkatalysierten Hydroborierung untersucht. Es galt herauszufinden, welche borylhaltige Spezies im Katalysezyklus vorhanden sein kann.<sup>[41,42]</sup>

### 1.3.1. Ligandeneigenschaften – der *trans*-Einfluss

In dieser Arbeit sollen Borylliganden vorgestellt werden, bei denen das Boratom von zwei Substituenten umgeben ist, es werden also Komplexe der Art  $[\text{M}]-\text{B}(\text{R}_2)$  untersucht. In einem solchen Komplex ist das Boratom  $\text{sp}^2$ -hybridisiert. So bleibt ein leeres p-Orbital senkrecht zu den Substituenten zurück, ähnlich, wie es für Singulett-Carbene beschrieben wird. Daraus ergeben sich zwei verschiedene Bindungsmöglichkeiten in einem Metall-Borylkomplex (Abbildung 1-7).<sup>[43]</sup>

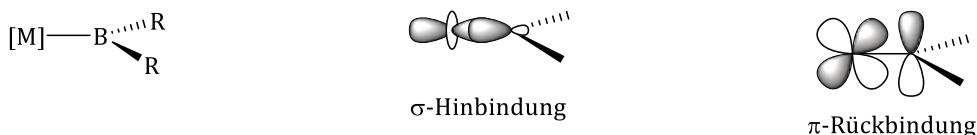


Abbildung 1-7: Bindungsmotive in Borylkomplexen, links: allgemeiner Borylkomplex, Mitte:  $\sigma$ -Hinbindung, rechts:  $\pi$ -Rückbindung.<sup>[43]</sup>

Zum einen ist die Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung mit dem Metall- $d_{z^2}$ -Orbital und dem Bor- $\text{sp}^2$ -Hybridorbital möglich (Abbildung 1-7, Mitte). Hierbei wird das  $\text{sp}^2$ -Hybridorbital als freies Elektronenpaar betrachtet – der freie Borylligand hat eine negative Ladung – und es wird Elektronendichte vom Liganden auf das Metall übertragen. Zum anderen kann eine  $\pi$ -Rückbindung durch Verschieben von Elektronendichte aus einem besetzten Metall-d-Orbital in das freie Bor-p-Orbital erhalten werden (Abbildung 1-7, rechts). Im Laufe der Zeit wurden viele Überlegungen bezüglich der  $\pi$ -Rückbindung angestellt.<sup>[44,45,46]</sup> Fraglich war und ist, inwieweit diese für Borylliganden tatsächlich von Bedeutung ist. Inzwischen wird allgemein angenommen, dass sie kaum relevant ist, es also hauptsächlich zur Ausbildung von  $\sigma$ -Hinbindungen kommt. Vor allem, wenn das Boratom  $\pi$ -Donorsubstituenten mit Sauerstoff- oder Stickstoffatomen trägt, da hier bereits eine starke Interaktion der freien Elektronenpaare mit dem leeren Bor-p-Orbital stattfindet (Abbildung 1-8).<sup>[43]</sup>

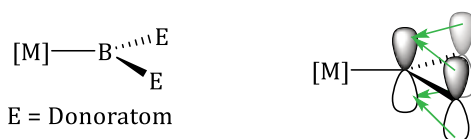


Abbildung 1-8: Elektronendichteverchiebung von Donoratomen ( $\text{E} = \text{O}, \text{N}, \text{o.ä.}$ ) zum Boratom.



Wie aus der angegebenen Reihenfolge (vgl. Abbildung 1-9) hervorgeht, übt Bpin den größeren *trans*-Einfluss aus. In dem entsprechenden Modell wird eine Pt-Cl-Bindungslänge von 2.563 Å im Vergleich zu den 2.542 Å im Bcat-Komplex gefunden. Bei einer ersten Überlegung könnte angenommen werden, dass die Bor-Metall-Bindung für einen Liganden mit stärkerem *trans*-Einfluss kürzer ist als für einen Liganden mit schwächerem *trans*-Einfluss. Dies wird jedoch nicht beobachtet, tatsächlich ist die Bor-Metall-Bindung im Bpin-Komplex länger als im Bcat-Komplex (2.022 Å und 2.005 Å). Dies liegt an der Art, wie die Bor-Metall- $\sigma$ -Bindung erzeugt wird. Diese wird durch das Überlappen eines  $sp^2$ -Hybridorbitals des Borylliganden mit bspw. dem  $d_{z^2}$ -Orbital des Metalls erzeugt. Dementsprechend ist die Bindung länger, je größer der p-Charakter des B-Hybridorbitals ist. Durch die borgebundenen Substituenten wird der p-Anteil im  $sp^2$ -Hybridorbital beeinflusst. Es scheint also, dass die delokalisierte Elektronendichte im Bcat-Liganden den p-Charakter des Hybridorbitals absenkt, dieses also s-artiger und dadurch kleiner wird, was sich in der geringeren Bor-Platin-Bindungslänge widerspiegelt. Es kann also für die untersuchten Liganden festgestellt werden, dass ein größerer Bor-Metall-Abstand für einen stärkeren *trans*-Einfluss steht.<sup>[55]</sup>

Zu der berechneten Reihenfolge des *trans*-Einflusses von LIN und MARDER *et al.* (vgl. Abbildung 1-9) wurde im Jahr 2007 von BRAUNSCHWEIG *et al.* eine weitere Liste basierend auf röntgenkristallographisch erhaltenen Daten hinzugefügt.<sup>[56]</sup> Hier wurde die Reaktion von  $[Pt(PCy_3)_2]$  mit einer Reihe von Dibromboranen untersucht. Aus diesen Untersuchungen konnte eine weitere Reihe sortiert nach der Stärke des *trans*-Einflusses aufgestellt werden.<sup>[56]</sup>

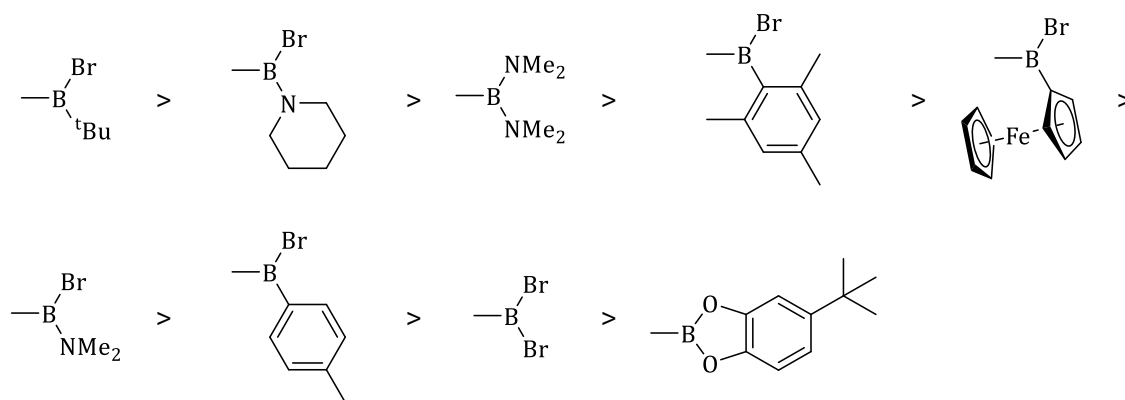


Abbildung 1-11: Reihenfolge der untersuchten Borylliganden nach Stärke des *trans*-Einflusses.<sup>[56]</sup>

Inwieweit sich dieser *trans*-Einfluss, beziehungsweise die zugrundeliegende  $\sigma$ -Donorstärke, auch auf die räumliche Struktur eines Komplexes auswirkt, kann an einem Beispiel von MARDER und NORMAN *et al.* beobachtet werden. Diese beschreiben die Synthese von  $[(PMe_3)_4Rh(Bcat)]$ .<sup>[48,57]</sup> In einem trigonal-bipyramidalen Komplex bietet die äquatoriale Ebene den Liganden den größeren Raum im Vergleich zu den axial gelegenen Koordinationsplätzen (120° innerhalb der äquatorialen Ebene, im

Gegensatz zu  $90^\circ$  in den apikalen Positionen).<sup>[3]</sup> Daher würde erwartet werden, dass der sterisch anspruchsvollere Bcat-Ligand in der äquatorialen Ebene zu finden wäre. Sowohl NMR-Daten als auch eine Röntgenstrukturanalyse belegen aber, dass der Bcat-Ligand axial gebunden ist (Abbildung 1-12, links). Neben dem mono-Borylkomplex wird auch der tris-Borylkomplex *cis*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(Bcat)<sub>3</sub>] beschrieben (Abbildung 1-12, rechts).<sup>[48,57]</sup>

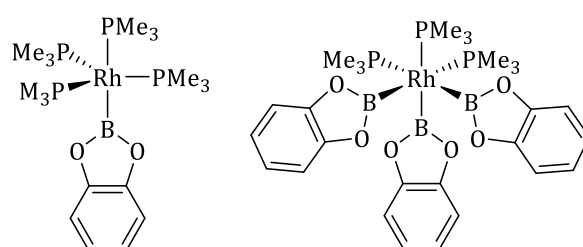


Abbildung 1-12: Von MARDER und NORMAN *et al.* vorgestellte Rhodium-borylkomplexe.<sup>[48,57]</sup>

Es ist bekannt, dass in trigonal-bipyramidalen Komplexen die äquatorialen Positionen bevorzugt von Liganden besetzt werden, die zu  $\pi$ -Bindungen in der Lage sind, beziehungsweise im Umkehrschluss die axialen Positionen bevorzugt von reinen  $\sigma$ -Donoren besetzt werden.<sup>[58]</sup> Vor diesem Hintergrund zeigt die Anordnung in dem beschriebenen Rhodiumkomplex, dass Borylliganden insbesondere  $\sigma$ -Donoren sind und der  $\pi$ -Bindungsanteil zu vernachlässigen, beziehungsweise kleiner als in der Rhodium-Phosphor-Bindung ist.<sup>[48,57]</sup> An dem zweiten Beispiel (*cis*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(Bcat)<sub>3</sub>], Abbildung 1-12 rechts) ist außerdem der *trans*-Einfluss von Borylliganden nachzuvollziehen: alle drei Bcat-Einheiten stehen jeweils *cis* zueinander.<sup>[48,57]</sup>

Im Jahr 2002 veröffentlichten SIVIGNON *et al.* eine Reihe von Berechnungen zu Boryl-Rhodium-Modellkomplexen.<sup>[46]</sup> Unter anderem wurden insgesamt neun verschiedene isomere tris-Borylkomplexe miteinander verglichen. Dabei wurde zum einen zwischen *cis* und *trans* unterschieden, zum anderen wurde betrachtet, inwieweit die Anordnung der Borylliganden zueinander einen Einfluss auf die Grundzustandsenergien haben (Abbildung 1-13).<sup>[46]</sup>

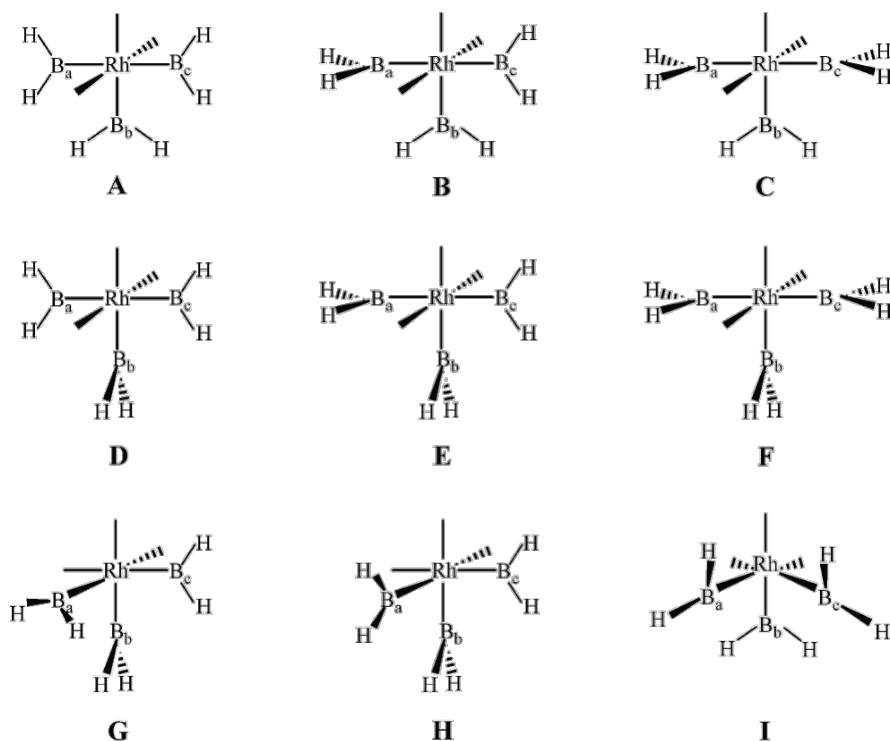
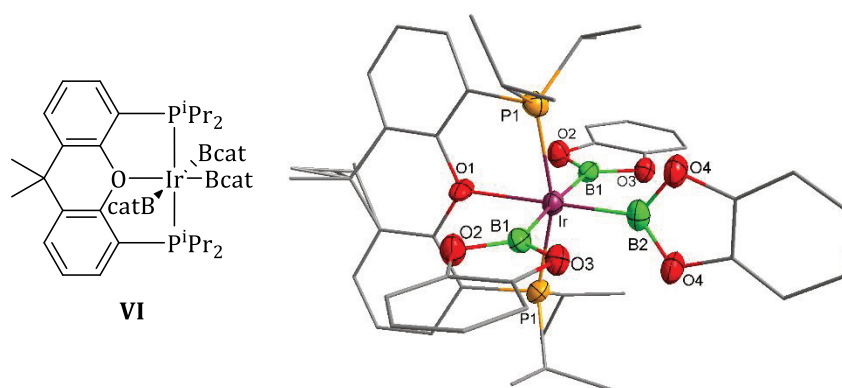


Abbildung 1-13: Modellkomplexe für die Berechnungen der Grundzustandsenergie von SIVIGNON et al.<sup>[46]</sup>

Bevor die Ergebnisse im Detail diskutiert werden, soll das gewählte Modellsystem kurz genauer beleuchtet werden. Das zugrunde liegende Modell ist der Komplex  $[(\text{PH}_3)_2\text{Rh}(\text{BH}_2)_3]$ , in dem Modell werden alle E-Rh-E-Winkel auf  $90^\circ$  festgelegt und auch die Geometrie der Borylliganden ist festgesetzt. Daraus ergeben sich drei *fac*-Isomere (G-I in Abbildung 1-13) und sechs *mer*-Isomere (A-F in Abbildung 1-13), je nachdem, wie die Borylliganden zueinander angeordnet sind. Das erste – nicht überraschende – Ergebnis ist, dass die drei *fac*-Isomere energetisch am günstigsten sind. Innerhalb dieser drei Isomere ist Modellverbindung I das globale Minimum. Die Grundzustandsenergien der sechs *mer*-Isomere liegen relativ zum Minimum I 59 - 130  $\text{kJ/mol}$  höher. Innerhalb dieser sechs *mer*-Isomere gibt es zwei Strukturen, die vergleichsweise niedrig liegen. In diesen Modellkomplexen E und F sind entweder zwei (E) oder alle drei (F) Borylsubstituenten gleich ausgerichtet. Das heißt, jeweils zwei, beziehungsweise drei  $\text{BH}_2$ -Ebenen stehen senkrecht zur  $\text{RhB}_3$ -Ebene. Diese Berechnungen belegen eindrucksvoll den *trans*-Einfluss von Borylliganden. Ein energetischer Unterschied von 60  $\text{kJ/mol}$  bis 130  $\text{kJ/mol}$  verhindert – zumindest in der Theorie – die Bildung von tris-*trans*-Borylkomplexen.<sup>[46]</sup>

Nichtdestotrotz gelang es 2019 der Gruppe von ESTERUELAS, den *mer*-tris-Borylkomplex VI zu synthetisieren und röntgenkristallografisch zu untersuchen (Abbildung 1-14).

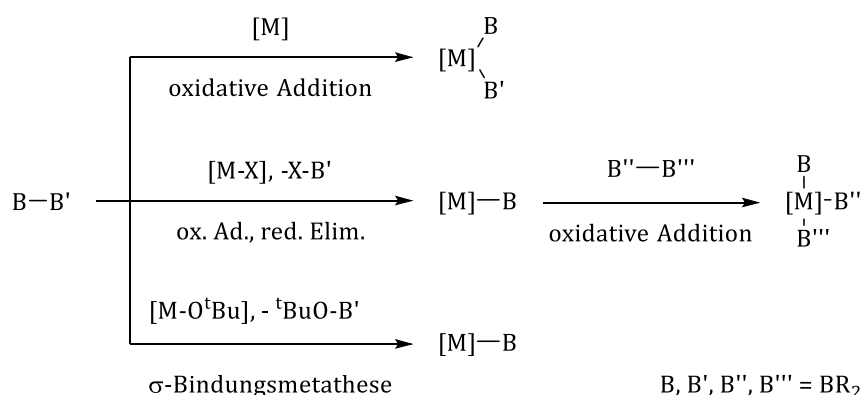

 Abbildung 1-14: Erster mer-Borylkomplex von ESTERUELAS et al.<sup>[59]</sup>

Entscheidend ist hierbei der Einsatz eines starren tridentaten Chelatliganden, der die *mer*-Anordnung erzwingt (vgl. Schema 1-14).<sup>[59]</sup>

### 1.3.2. Synthese von Borylkomplexen

Im Allgemeinen können Borylkomplexe ausgehend von Diboran(4)-Verbindungen auf zwei Wegen synthetisiert werden (Schema 1-7):

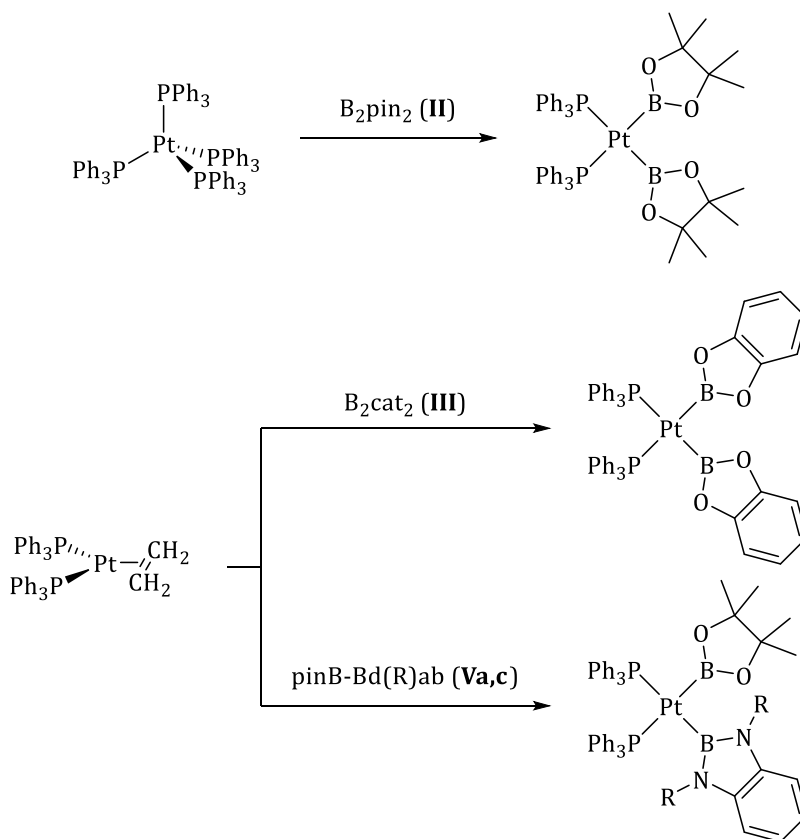
1. Oxidative Addition
  - a. Zur Synthese von bis-Borylkomplexen
  - b. Gefolgt von reduktiver Eliminierung zur Bildung von mono-Borylkomplexen (gegebenenfalls gefolgt von einer weiteren oxidativen Addition zu tris-Borylkomplexen)
2.  $\sigma$ -Bindungsmetathese ebenfalls zur Synthese von mono-Borylkomplexen.



Schema 1-7: Mögliche Reaktionswege zur Synthese von Borylkomplexen mithilfe von Diboran(4)-Verbindungen.

Im Folgenden soll auf die einzelnen Reaktionswege mithilfe einiger Beispiele genauer eingegangen werden.

Der erste wichtige Reaktionsweg zur Bildung von Borylkomplexen ist die oxidative Addition eines Diborans(4) an ein geeignetes Metallzentrum. Platin(0) gehört zu den Metallzentren, für die am häufigsten derartige oxidative Additionen beschrieben werden. SUZUKI und MIYAURA *et al.* berichteten im Jahr 1993, dass bei der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  mit  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**) NMR-Daten erhalten wurden, die auf die Bildung von  $\text{cis}-[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})_2]$  hindeuten.<sup>[60]</sup> Erst einige Jahre später konnten SUZUKI, MIYAURA *et al.* diesen zunächst nur postulierten Komplex auch isolieren und vollständig charakterisieren (Schema 1-8 oben).<sup>[61]</sup> Aufgrund der ersten Berichte aus dem Jahr 1993, untersuchten IVERSON und SMITH die Reaktivität von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) gegenüber  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und konnten 1995 die Synthese von  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bcat})_2]$  vorstellen (Schema 1-8 Mitte).<sup>[62]</sup> Im Laufe der Zeit folgten viele weitere Beispiele zur oxidativen Addition ausgehend von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ <sup>[63,64]</sup>, unter anderem auch von KLEEGER *et al.*, die die Reaktion mit einem unsymmetrischen Diboran(4) durchführten (Schema 1-8 unten).<sup>[35]</sup> Triebkraft all dieser Reaktionen ist das Freiwerden von Ethengas. Auch BRAUNSCHWEIG *et al.* nutzen diesen Reaktionsweg zur Synthese einer Reihe von Platinkomplexen zur Untersuchung des *trans*-Einflusses von Borylliganden, wobei hierbei jedoch  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_4]$  als Edukt diente (vgl. Abbildung 1-11).<sup>[56]</sup>

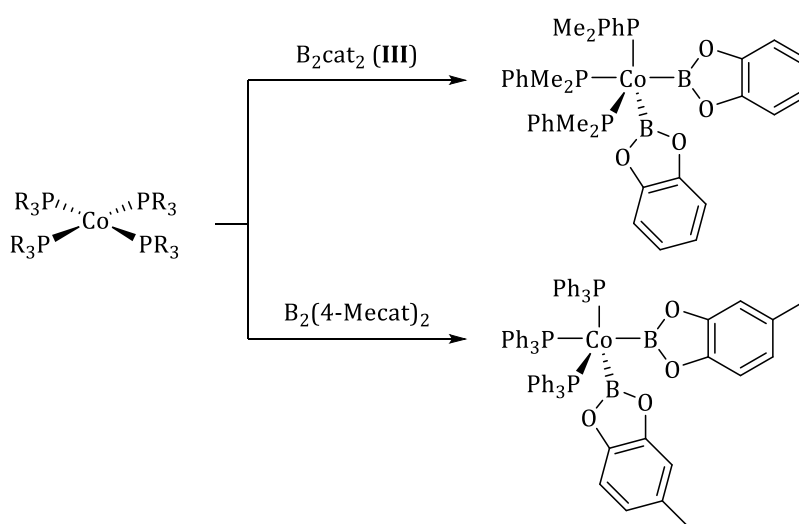


Schema 1-8: Synthese von Platin(II)-bis-borylkomplexen.<sup>[35,61,62]</sup>



Interessant ist, dass für alle hier beschriebenen bis-Borylkomplexe ein vergleichsweise kleiner Bor-Platin-Bor-Winkel beobachtet wird. Dieser ist mit  $73.4^\circ$  bis  $77.8^\circ$  deutlich kleiner als ein für eine quadratisch-planare Anordnung erwarteter Winkel von  $90^\circ$ . Dies deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den Boratomen hin. [35,61,62]

Ähnliche Beobachtungen – tatsächlich noch kleinere Bor-Metall-Bor-Winkel – werden für Cobalt(II)-komplexe der Art  $[(PR'_3)_3Co(BR_2)_2]$  beobachtet, die 2006 von LIN und MARDER *et al.* vorgestellt wurden (Schema 1-9). [65]



Schema 1-9: Synthese von  $[(PR_3)_3Co(BR_2)_2]$  nach LIN und MARDER *et al.* [65]

Da für diese beiden Komplexe kleine Bor-Cobalt-Bor Winkel ( $67.9(4)^\circ$  bis  $68.8(2)^\circ$ ) und kurze Bor-Bor-Abstände ( $2.210(5) \text{ \AA}$  bis  $2.272(4) \text{ \AA}$ ) beobachtet wurden, wurde eine Molekülorbitalanalyse mithilfe von DFT-Berechnungen für den Modellkomplex  $[(PH_3)_3Co(B(O_2C_2H_5))_2]$  durchgeführt (Abbildung 1-15). Diese ergaben ein Bor-Cobalt-Bor-Molekülorbital, das auf eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung hindeutet. [65]

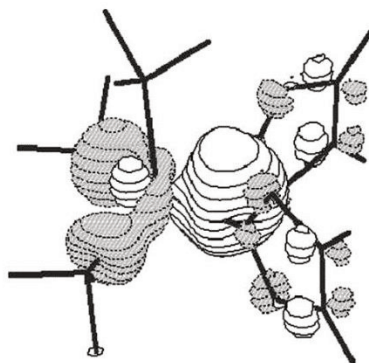
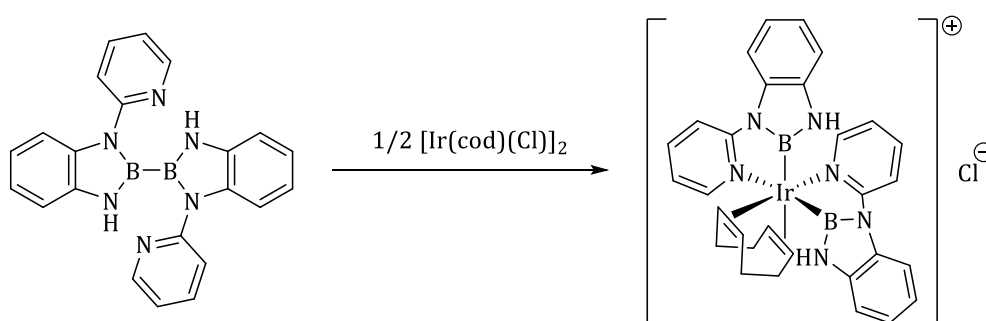


Abbildung 1-15: Graphische Darstellung des Ergebnisses der DFT-Analyse von  $[(\text{PH}_3)_3\text{Co}(\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2)_2]$ .<sup>[65]</sup>

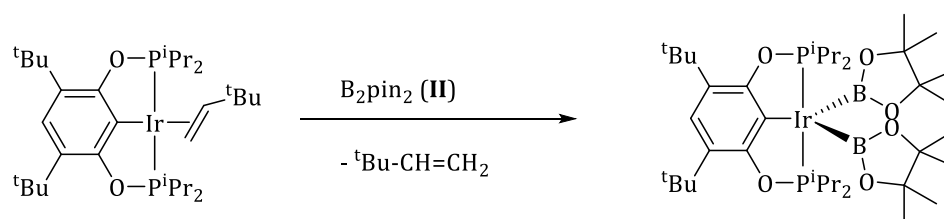
Aus den Jahren 2015 und 2016 sollen zwei Iridium(III)-komplexe erwähnt werden, die durch oxidative Addition erhalten wurden. 2015 stellten WANG *et al.* eine neuartige Diboran(4)-Verbindung (vgl. Abbildung 1-4 unten links) und gleichzeitig auch mehrere Iridiumkomplexe vor (Schema 1-10).<sup>[31]</sup>



Schema 1-10: Synthese von  $[\text{Ir}(\text{BN})_2(\text{cod})]$  (BN = N-(2-pyridyl)-phenylenediaminoboran, cod = 1,5-Cyclooctadien) nach WANG *et al.*<sup>[31]</sup>

Dieser Komplex ist der einzig bisher bekannte, der durch Addition eines Tetraaminodiborans(4) erzeugt wird. Dies ist jedoch nur durch eine Präkoordination des vorhandenen Pyridylsubstituenten möglich.

Ein Jahr später berichteten auch PRESS *et al.* von der Synthese eines neuartigen Iridium(III)-Komplexes. Dieser wird, ähnlich wie die vorgestellten Platinkomplexe, durch die Dissoziation eines labil gebundenen Alkens erhalten (Schema 1-11).<sup>[66]</sup>

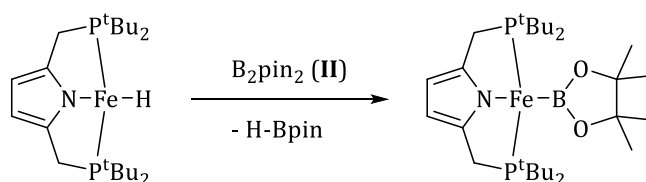


Schema 1-11: Synthese von  $[Ir(Bpin)_2(POCOP)]$  (POCOP = ((4,6-Di-*tert*-butyl-1,3-phenylene)bis(oxy))bis(diisopropylphosphan) nach PRESS *et al.*<sup>[66]</sup>

Beide Iridium(III)-Komplexe wurden als mögliche Intermediate in C-H-Aktivierungsreaktionen (vgl. Seite 27) vorgestellt.<sup>[31,66]</sup>

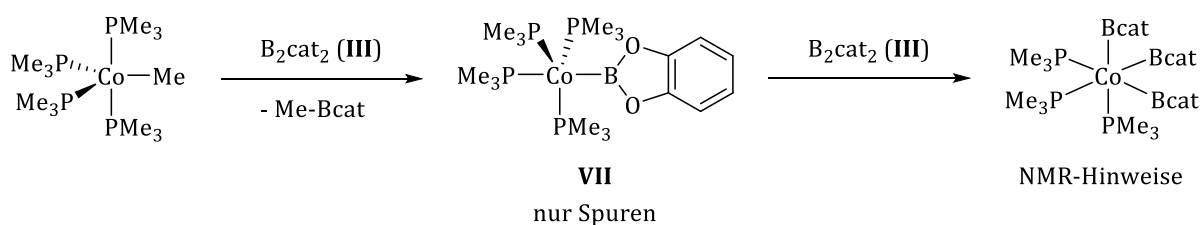
Die Synthese der im Folgenden vorzustellenden drei Komplexe erfolgt über eine oxidative Addition, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung. Dafür muss ein Metallzentrum vorhanden sein, welches zu einer oxidativen Addition generell imstande ist. Damit die anschließende reduktive Eliminierung stattfinden kann, sollte die Oxidationsstufe nach der oxidativen Addition jedoch nicht allzu günstig für das Metallzentrum sein. Auch eine sterisch überfrachtete Koordinationssphäre um das Metallzentrum begünstigt die reduktive Eliminierung. In den gewählten Beispielen handelt es sich um Cobalt(I)-, Eisen(II)- und Iridium(I)-Verbindungen.<sup>[59,65,67]</sup> Für einige Übergangsmetalle kann anschließend eine weitere oxidative Addition erfolgen, sofern die danach erreichte Oxidationsstufe stabil ist (beispielsweise Cobalt(III), Iridium(III)). An dieser Stelle soll schon auf einen von KLEEGERG *et al.* vorgestellten Rhodium(I)-Komplex verwiesen werden, der auch durch oxidative Addition und anschließender reduktiven Eliminierung erhalten wird (vgl. Schema 1-18). Dieser wird auf Seite 23 im Detail diskutiert.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Hydroborierung mithilfe eines Eisenkatalysators wurde 2017 von NISHIBAYASHI *et al.*  $[(PNP)Fe(Bpin)]$  (PNP = 2,5-Bis-(di-*tert*-butylphosphinomethyl)pyrrol) synthetisiert (Schema 1-12).<sup>[67]</sup> Der genaue Mechanismus zur Bildung dieses Komplexes wurde nicht untersucht, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass zunächst  $B_2pin_2$  (II) oxidativ addiert und dabei Eisen(II) zu Eisen(IV) oxidiert wird. Im Anschluss wird dann H-Bpin reduktiv eliminiert und Eisen(IV) wieder zu Eisen(II) reduziert.<sup>[67]</sup>



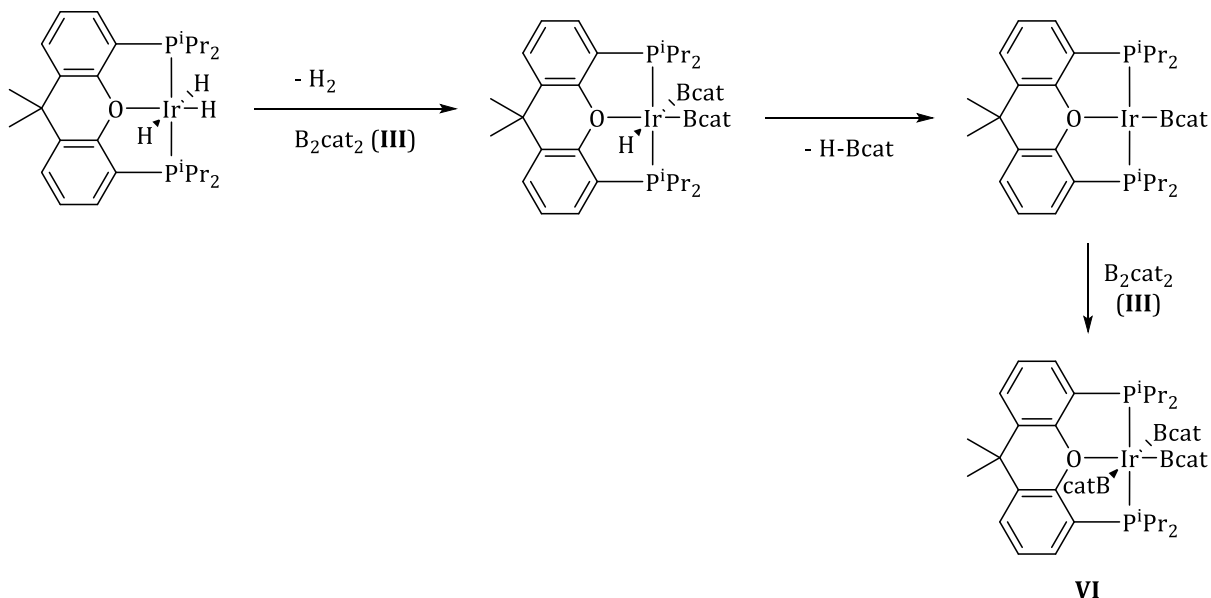
Schema 1-12: Synthese von  $[(PNP)Fe(Bpin)]$ .<sup>[67]</sup>

LIN und MARDER *et al.* stellten im Jahr 2006  $[(PMe_3)_4Co(Bcat)]$  (**VII**) ausgehend von  $[(PMe_3)_4Co(Me)]$  dar.<sup>[65]</sup> Sie beobachteten in NMR-Experimenten zur Synthese von paramagnetischen Cobalt(II)-Komplexen deutliche Signale in routinemäßig aufgenommenen  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren, was für das Vorhandensein von diamagnetischen Cobalt(I)- oder Cobalt(III)-Spezies oder Abwesenheit von paramagnetischen Cobalt(II)-Verbindungen spricht. Daraufhin wurde  $[(PMe_3)_4Co(Bcat)]$  (**VII**) gezielt synthetisiert und charakterisiert (Schema 1-13). Auch hier ist der genaue Mechanismus nicht endgültig bestimmt worden, jedoch legen NMR-Beobachtungen und mögliche Beobachtung von  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  nahe, dass die Reaktion über eine Kette von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung verläuft.<sup>[65]</sup>



Schema 1-13: Synthese von  $[(PMe_3)_4Co(Bcat)]$  (**VII**) und  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$ .<sup>[65]</sup>

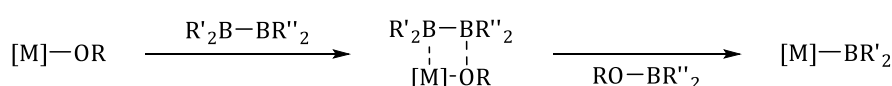
Abschließend soll der bereits erwähnte Iridiumkomplex **VI** von ESTERUELAS *et al.* vorgestellt werden (Schema 1-14).<sup>[59]</sup>



Schema 1-14: Synthese von  $[Ir(Bcat)(POP)]$  und  $[Ir(Bcat)_3(POP)]$  (**VI**).<sup>[59]</sup>

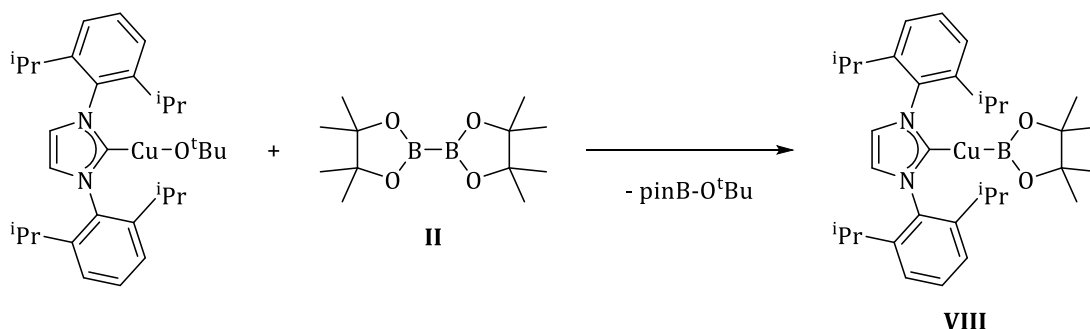
Die Synthese ist ausgehend von zwei Iridium(III)-Spezies möglich, hier dargestellt ist nur der Weg, der  $[\text{Ir}(\text{H})_3(\text{POP})]$  ( $\text{POP} = 9,9\text{-Dimethyl-4,5-bis}(\text{di-iso-propylphosphino})\text{xanthene}$ ) als Ausgangsmaterial nutzt. Nach einer reduktiven Eliminierung von Diwasserstoff wird  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) oxidativ addiert. Im Anschluss wird  $\text{H-Bcat}$  reduktiv eliminiert, es kann  $[(\text{POP})\text{Ir}(\text{Bcat})]$  isoliert und charakterisiert werden. Dieser Iridium(I)-Komplex ist nun in der Lage  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) erneut über eine oxidative Addition aufzunehmen, dabei wird *mer*- $[(\text{POP})\text{Ir}(\text{Bcat})_3]$  (**VI**) gebildet. Wie bereits erwähnt, widerspricht die Struktur dieses Komplexes allen bisherigen praktischen Beobachtungen und theoretischen Überlegungen. Die Ausbildung des *mer*-Komplexes sollte eigentlich nicht machbar sein. Durch die Verwendung des starren, tridentaten Hilfsliganden ist aber keine andere Anordnung der drei  $\text{Bcat}$ -Liganden möglich.<sup>[59]</sup>

Die  $\sigma$ -Bindungsmetathese in der Organometallchemie ist im Allgemeinen der konzertierte Austausch einer Metall-Ligand- $\sigma$ -Bindung mit der eines weiteren Reaktanten.<sup>[68]</sup> Für die Bildung von Borylkomplexen spielt dieser Reaktionsweg vor allem bei Metallalkoxiden von Metallen, die nicht oder nur schlecht zur oxidativen Addition befähigt sind, eine Rolle (Schema 1-15).<sup>[69]</sup>



Schema 1-15: Allgemeine  $\sigma$ -Bindungsmetathese von Metallalkoxiden und Diboran(4)-Verbindungen.<sup>[69]</sup>

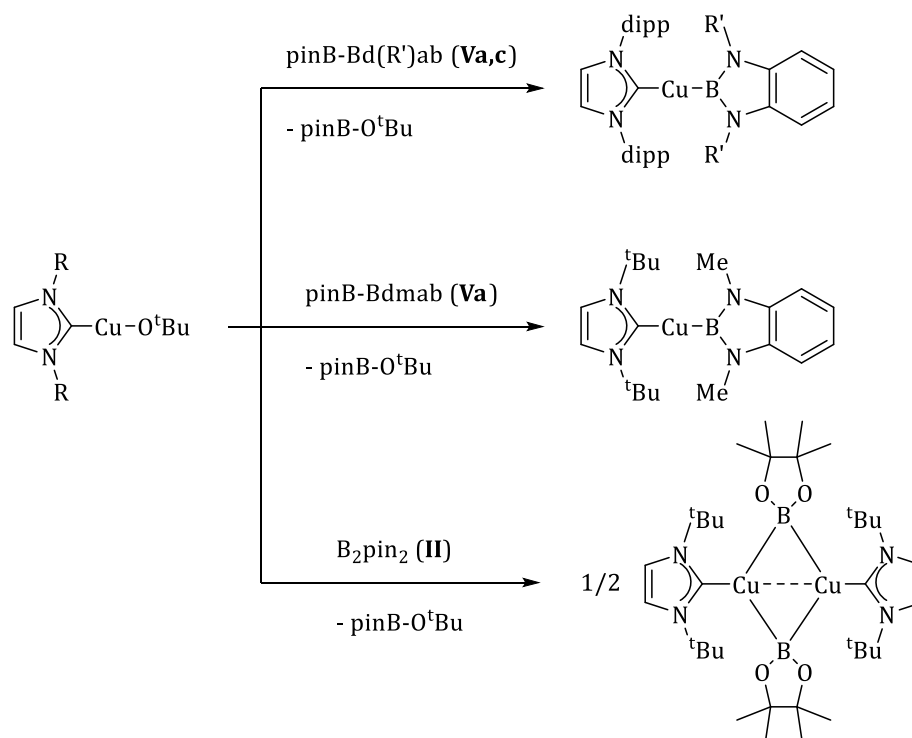
Als erstes Beispiel soll hier der wohl bekannteste Kupfer(I)-Borylkomplex genannt werden. 2005 stellten SADIGHI *et al.* die Synthese von  $[(\text{IDipp})\text{Cu-Bpin}]$  (**VIII**,  $\text{IDipp} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-di-iso-propylphenyl})\text{imidazolin-2-yliden}$ ) vor (Schema 1-16). Dieser Komplex ist ein Intermediat in der Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  durch  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**) (vgl. Seite 30).<sup>[70]</sup>



Schema 1-16: Synthese von  $[(\text{IDipp})\text{Cu-Bpin}]$  (**VIII**) nach SADIGHI *et al.*<sup>[70]</sup>

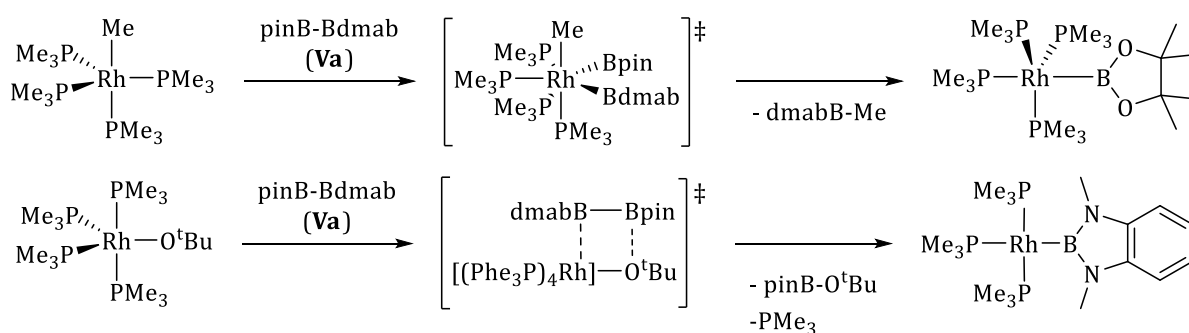
Nach demselben Schema konnten KLEEBERG *et al.* weitere Kupfer(I)-Borylkomplexe synthetisieren.<sup>[35,71]</sup> Zunächst wurde angenommen, dass solche Komplexe nur mit sterisch anspruchsvollen Liganden – sowohl NHC als auch Boryl – stabil sind. Dazu passen sowohl  $[(\text{IDipp})\text{Cu-BdRab}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Bn}$ )

als auch  $[(I^tBu)Cu-Bdmab]$  ( $I^tBu = 1,3\text{-Bis-}tert\text{-butylimidazol-2-yliden}$ ). Jedoch ist es auch möglich, Kupfer(I)-Komplexe mit kleineren Liganden durch die Ausbildung von Dimeren  $[(I^tBu)Cu-Bpin]_2$  zu stabilisieren und so auch zu isolieren und zu charakterisieren (Schema 1-17).<sup>[35,71]</sup>



Schema 1-17: Synthese weiterer linearer und erster dimerisierter Kupfer(I)-borylkomplexe.<sup>[35,71]</sup>

Besonders interessant vor dem Hintergrund der zuvor beschriebenen Reaktionswege zur Synthese von mono-Borylkomplexen ist die von KLEEGER *et al.* vorgestellte Reaktion von pinB-Bdmab (**Va**) mit  $[(PMe_3)_4Rh(X)]$  (Schema 1-18).<sup>[72]</sup> Wenn der anionische Ligand X eine Methylgruppe ist, wird der Reaktionsweg über eine oxidative Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung erwartet (Schema 1-18, oben). So wie es für den entsprechenden Cobalt-Komplex beobachtet wird (vgl. Schema 1-13). Wird jedoch der entsprechende Alkoxidkomplex  $[(PMe_3)_4Rh(O^tBu)]$  verwandt, sollte eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese stattfinden (Schema 1-18, unten). Die Frage ist nun aber, welche Seite des Diborans(4) an das Metallzentrum übertragen wird.<sup>[72]</sup>



Schema 1-18: Reaktionsweg zur Synthese von  $[(PMe_3)_4Rh(Bpin)]$  und  $[(PMe_3)_3Rh(Bdmab)]$ .<sup>[72]</sup>

Den Reaktionsverlauf entscheidet die Lewis-Acidität der beiden Boratome im Diboran(4). Für eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese wird ein Übergangszustand erwartet, bei dem die stärker Lewis-acide Seite des Diborans(4) auf der gleichen Seite wie der Alkoxidligand steht, es wird also erwartet, dass die Bdmab-Einheit übertragen wird (Schema 1-18, unten). In der Gleichgewichtsreaktion zwischen  $[(PMe_3)_4Rh(Me)]$  mit pinB-Bdmab (**Va**) wird das elektronenreichere dmabB-Me als Nebenprodukt eliminiert (Schema 1-18, oben). Es bleibt festzustellen, dass für beide Reaktionswege beide möglichen Reaktionsprodukte mit einer Selektivität – über die beschriebenen Reaktionsabläufe – von 10:1 (wie in Schema 1-18 beschrieben) gebildet werden.<sup>[72]</sup>

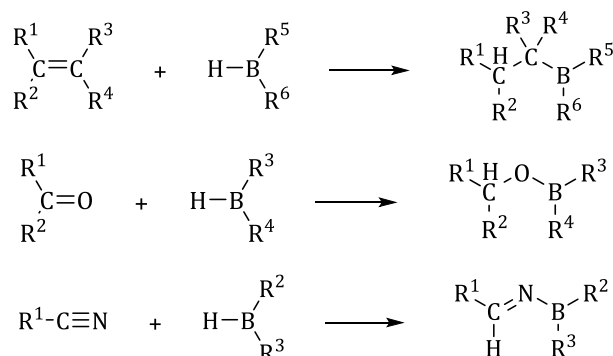
## 1.4. Verwendung von Diboran(4)-Verbindungen

Diboran(4)-Verbindungen werden inzwischen in einem weiten Anwendungsfeld verwandt. Eine Literatursuche allein zu  $B_2pin_2$  (**II**) führt zu über zwei Millionen Ergebnissen.<sup>[73]</sup> In den meisten Fällen handelt es sich hierbei um Variationen von SUKUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungen, für die SUZUKI im Jahr 2010 einen geteilten Nobelpreis erhielt.<sup>[74]</sup> In dieser Art der Kreuzkupplung werden neue C-C-Bindungen durch Kopplung eines Borsäureesters mit einem Arylhalogenid geknüpft.<sup>[34]</sup> Für die Synthese der Borsäureester werden Borane oder auch Diborane(4) verwandt. Vor allem in Totalsynthesen von Naturstoffen werden häufig C-C-Bindungen durch Kreuzkupplungen erzeugt, wie beispielsweise in Quebecol, welches in Schema 1-28 auf Seite 29 vorgestellt wird.<sup>[75]</sup>

Da es nahezu unmöglich ist, alle Aspekte der Verwendung von (Di)Boranen in der Chemie zu beleuchten, sollen im Folgenden nur einige ausgewählte Beispiele betrachtet werden.

### 1.4.1. Hydroborierung

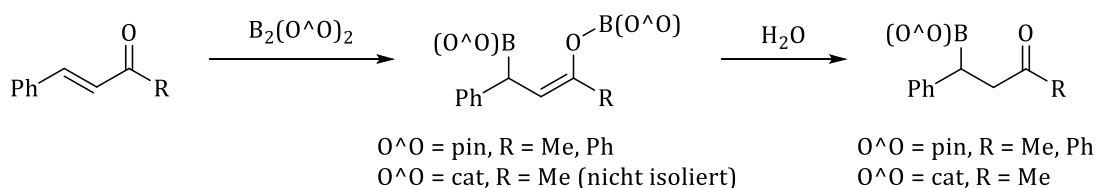
Als Hydroborierung wird die Addition einer B-H Bindung an eine C-C-, C-N- oder C-O-Mehrfachbindung bezeichnet (Schema 1-19).<sup>[76]</sup> Entwickelt wurde diese Reaktion 1961 von H. C. BROWN, der dafür 1979 einen geteilten Nobelpreis erhielt.<sup>[77]</sup>



Schema 1-19: Allgemeine Reaktionsgleichungen zur Hydroborierung.<sup>[76]</sup>

Heutzutage sind in der Hydroborierung symmetrische Diborane(4), wie beispielsweise B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**), viel vertretene Reagenzien, wobei gegebenenfalls einer der Borylsubstituenten bei der Aufarbeitung geopfert und gegen ein Proton ausgetauscht wird.<sup>[17]</sup> Im Folgenden sollen einige wenige Beispiele diskutiert werden.

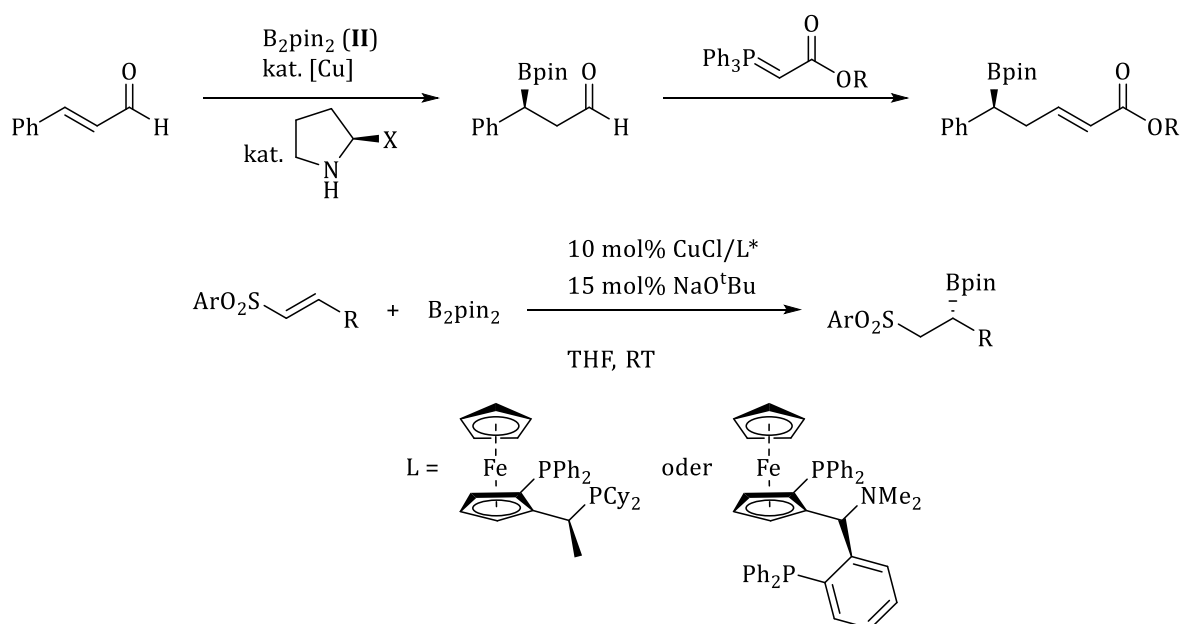
Innerhalb dieses Feldes sind α,β-ungesättigte Ketone oder verwandte Michael-Akzeptor-Systeme besonders interessant, da hier zwei mögliche Reaktionswege miteinander konkurrieren. Die gezielte Hydroborierung der C-C-Doppelbindung steht hierbei im Fokus, um die Keto- oder andere Funktionalität zu erhalten. Erstmals wurde 1997 von MARDER *et al.* von einer platinkatalysierten β-Borylierung berichtet. Hierbei zeigte sich, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen einzig das 1,4-Additionsprodukt erhalten wird (Schema 1-20).<sup>[78]</sup>



Schema 1-20: Untersuchte β-Borylierung nach MARDER.<sup>[78]</sup>

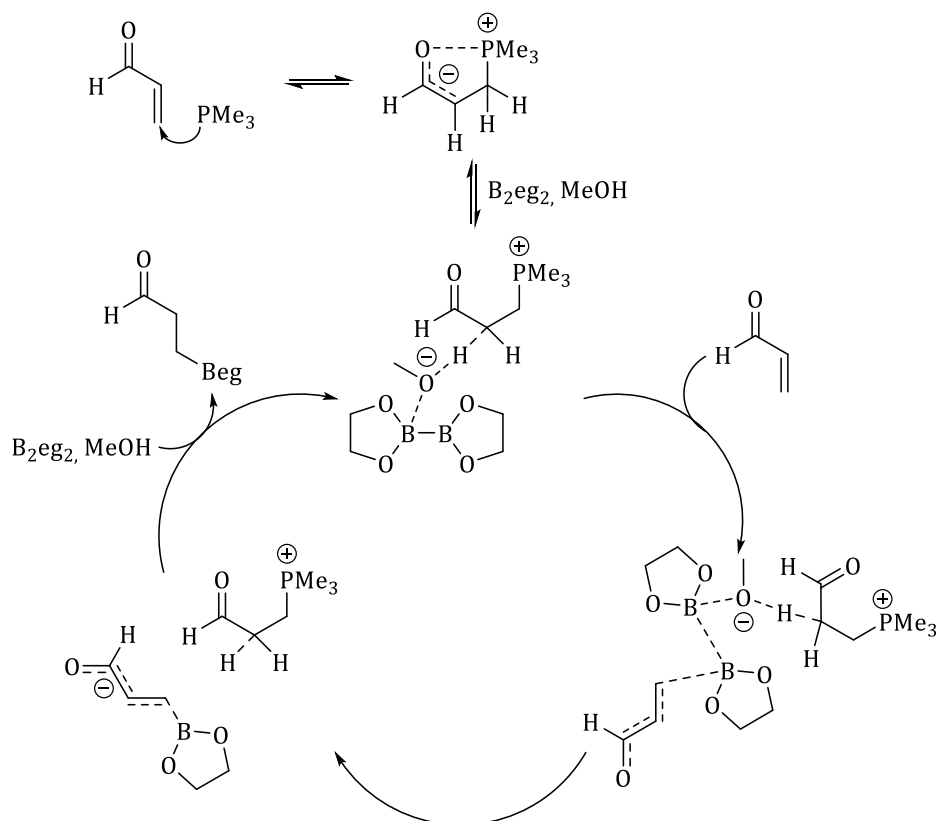


Eine Weiterentwicklung dieser Reaktion von HOSOMI *et al.* zeigt, dass auch ein weniger kostenintensiver Kupfer(I)-Katalysator (CuOTf) zusammen mit einem Phosphan als Ligand den gleichen Reaktionsverlauf ermöglicht.<sup>[79]</sup> In diesen Fällen wird zwar eine Regioselektivität, jedoch keine Stereoselektivität beobachtet. Durch die Zugabe eines chiralen organischen co-Katalysators konnte die Gruppe um IBRAHEM in einer gekoppelten Hydroborierungs-Wittig-Reaktion eine Enantioselektivität erzeugt (Schema 1-21, oben).<sup>[80]</sup> MOURE *et al.* konnten Enantioselektivität durch Gebrauch eines chiralen Ligandensystems erreichen (Schema 1-21, unten).<sup>[81]</sup>



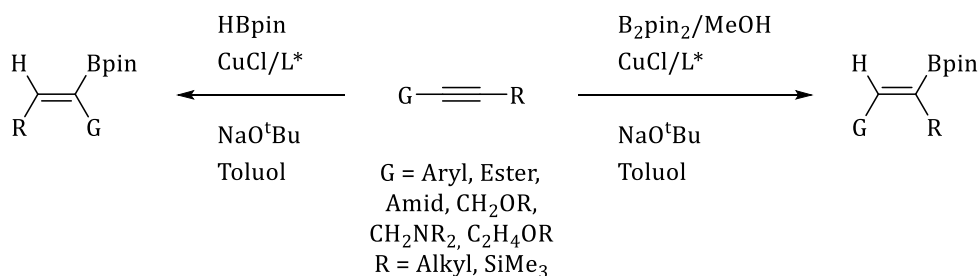
Schema 1-21: Stereoselektive Hydroborierungen nach IBRAHEM und MOURE.<sup>[80,81]</sup>

Eine komplett metallfreie, organokatalysierte Hydroborierung wurde 2012 von FERNÁNDEZ *et al.* vorgestellt. Vorhergehende Studien zeigten, dass der gesteigerte nukleophile Charakter des Boratoms in *in situ* gebildeten Metallkomplexen von entscheidender Rolle ist. Daher wurde ein Protokoll entwickelt, in der die Zugabe von katalytischen Mengen Phosphan für diesen Effekt sorgt.<sup>[82]</sup> Ein erster postulierter Mechanismus, bei dem das eingesetzte Phosphan als Lewis-Base an eines der Lewis-sauren Boratome koordiniert, musste nach theoretischen Rechnungen an einem Modellsystem jedoch revidiert werden. Vielmehr wird nun ein fünfgliedriger Ring aus dem Phosphan und dem Substrat als zentrales Intermediat postuliert (Schema 1-22).<sup>[82]</sup>



Schema 1-22: Postulierter Mechanismus beruhend auf Berechnungen mit Modellkomponenten nach FERNÁNDEZ.<sup>[82]</sup>

SEMBA *et al.* fanden heraus, dass je nach Verwendung von H-Bpin oder B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) bei der Hydroborierung von internen Alkinen Regioselektivität beobachtet werden kann.<sup>[83]</sup>

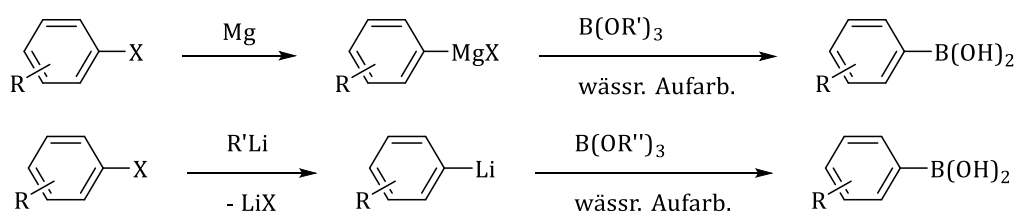


Schema 1-23: Regioselektive Hydroborierung von unsymmetrischen internen Alkinen nach SEMBA *et al.*<sup>[83]</sup>

Es wird postuliert, dass sich die Selektivität aufgrund der Ausbildung unterschiedlicher aktiver Spezies durch Reaktion des Kupferchlorids mit dem Boran, beziehungsweise Diboran(4) ergibt. Werden der Ligand, Kupferchlorid und H-Bpin zusammengeführt, entsteht eine Kupferhydrid-Spezies, bei der Verwendung von B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) entsteht hingegen ein Kupfer(I)-borylkomplex. Daraus ergeben sich unterschiedliche Reaktionsmechanismen und Produkte.<sup>[83]</sup>

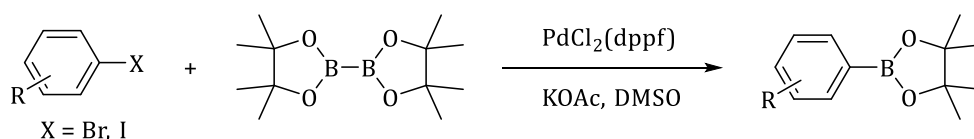
### 1.4.2. C-X-Aktivierung und Kreuzkupplung

In der synthetischen Chemie ist die Kreuzkupplung eine wichtige Reaktion zur Knüpfung von C-C- oder C-Element-Bindungen. Daher soll auch hier darauf eingegangen werden. Im Falle der klassischen SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung handelt es sich um die Knüpfung einer neuen C-C-Bindung zwischen zwei aromatischen Systemen. Mithilfe eines Palladiumkatalysators werden ein Arylborsäureester und ein Arylhalogenid (oder -pseudohalogenid) miteinander verknüpft. Daher ist die Synthese von Arylborsäureestern ein entscheidender Schritt. Dafür bietet sich die Verwendung von Organolithium- oder Grignardverbindungen an (Schema 1-24).<sup>[84–89]</sup>



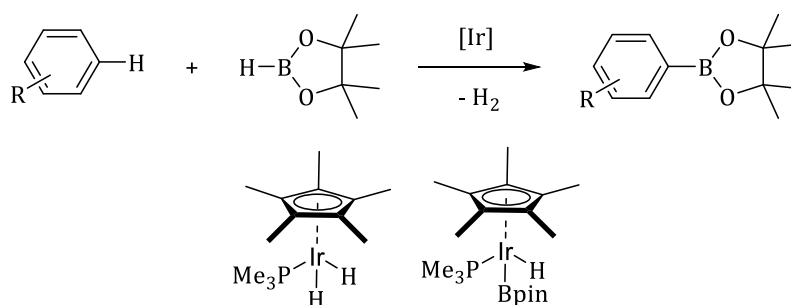
Schema 1-24: Synthese von Arylborsäureestern mithilfe von Organolithium- oder Grignardverbindungen.<sup>[84–89]</sup>

Diese Reaktion ist jedoch auf wenige weitere funktionelle Gruppen am Aromaten beschränkt. Daher war die direkte Borylierung von Arylhalogeniden, wie sie von MIYAUURA *et al.* 1995 beschrieben wurde, ein Durchbruch. Hier werden auch Aldehyde, Ketone, Ester, Imine oder Nitrilfunktionen toleriert (Schema 1-25).<sup>[90]</sup>



Schema 1-25: Erste Synthese von Arylborsäureestern aus Arylhalogeniden nach MIYAUURA.<sup>[90]</sup>

Die direkte C-H-Aktivierung zur Bildung neuer C-B-Bindungen war jedoch lange Zeit nicht erfolgreich. Erst 1999 berichteten SMITH *et al.* von einer solchen iridiumkatalysierten Borylierung mit H-Bpin (Schema 1-26).<sup>[91]</sup> Im Laufe der Jahre konnte auch gezeigt werden, dass dieses System eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wie Aminen, Halogenen, Estern oder Amiden aufweist.<sup>[92]</sup>



Schema 1-26: Erste direkte Borylierung nach SMITH *et al.* (oben), verwandte Katalysatoren (unten).<sup>[91,92]</sup>

Von einer direkten, einfachen Borylierung von Arenen mit  $B_2pin_2$  (**II**) berichteten HARTWIG *et al.* 2002. Mit einem Gemisch aus  $[Ir(OMe)(COD)]_2$  (1.5 mol%) und 2,2'-Dipyridin (bpy, 3 mol%) können Arene regioselektiv boriert werden.<sup>[93,94]</sup> Es muss jedoch beachtet werden, dass der verwandte Dipyridin-Ligand zusätzlich mit elektronenreichen Substituenten (bspw. -Me, -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -<sup>t</sup>Bu (dtbpy)) ausgestattet werden muss, andernfalls ist das Katalysatorsystem inaktiv und es kommt zur Borylierung des Dipyridins. Mit dem geeigneten Präkatalysatoren Gemisch können 1,2- und 1,3-substituierte Arene selektiv in der *meta*-Position funktionalisiert werden, für 1,4-substituierte Arene werden deutlich längere Reaktionszeiten und geringere Ausbeuten beobachtet. Bemerkenswert ist, dass die Substitution für einige Substrate bei Raumtemperatur möglich ist (Abbildung 1-16).<sup>[93,94]</sup>

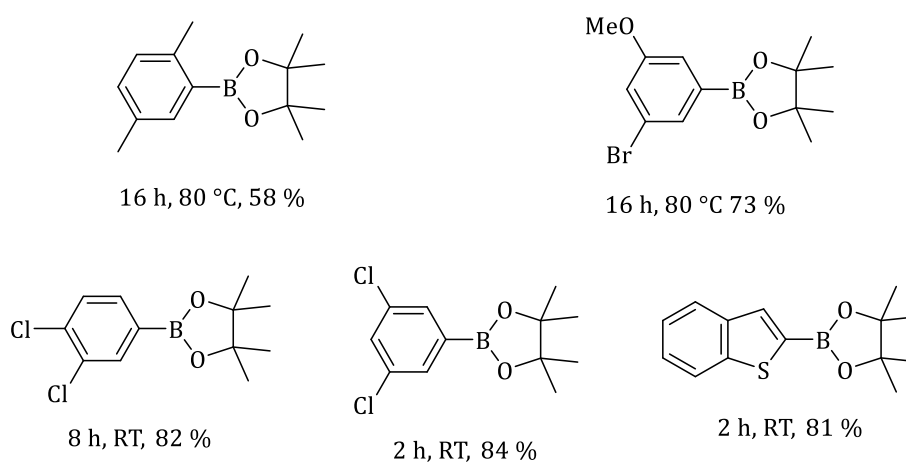
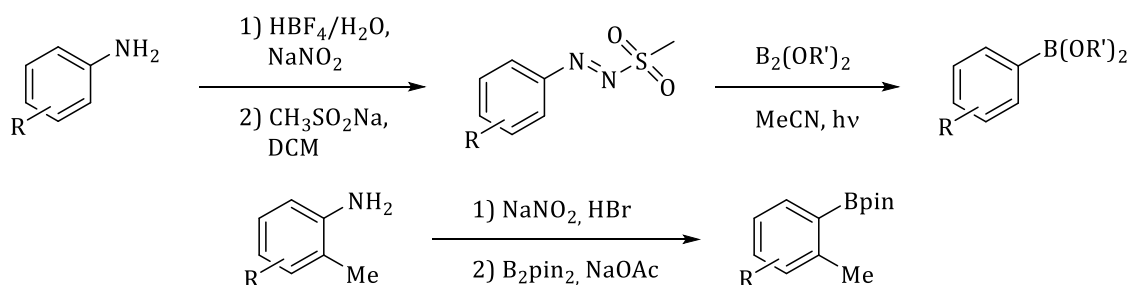


Abbildung 1-16: Auswahl an synthetisierten Arylboranen nach HARTWIG *et al.*<sup>[93,94]</sup>

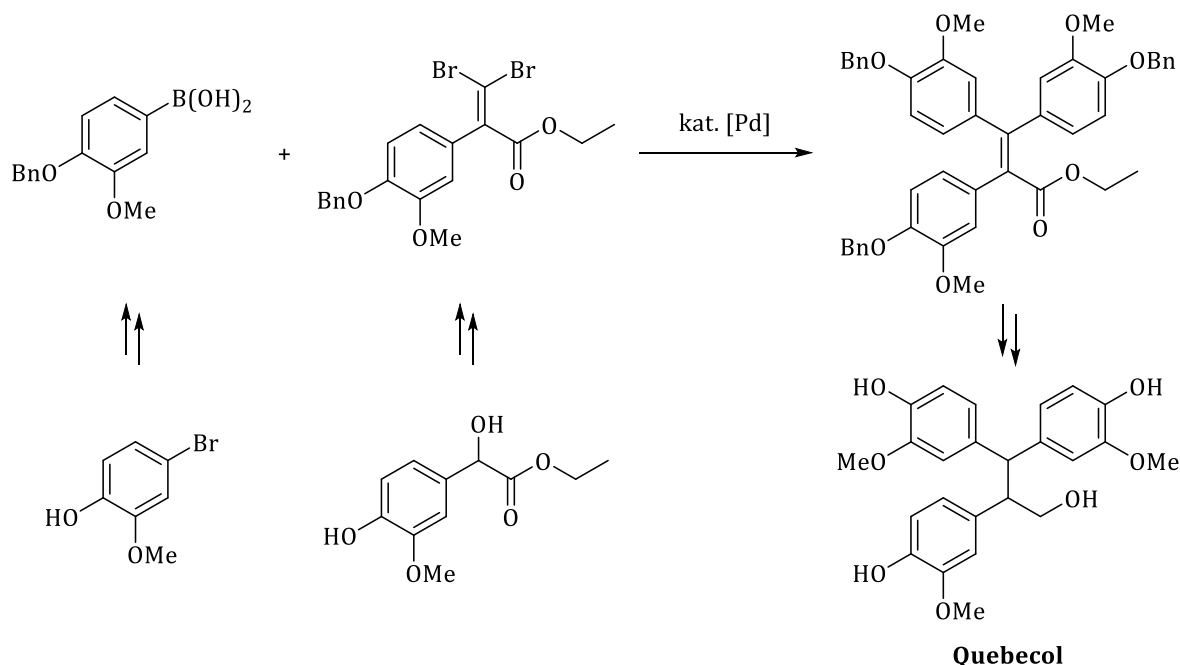
Auffallend ist, dass all diese Borylierungen übergangsmetallkatalysierte Reaktionen sind, es könnten auch noch viele weitere genannt werden. Vor dem Hintergrund von Ressourcenknappheit und dem Wunsch günstigere Alternativen zu finden, entwickelten BLANK *et al.* und FUSCALDO *et al.* Alternativen ohne Verwendung teurer Katalysatoren. 2019 stellten beide C-N-Aktivierungen vor, bei denen aromatische Amine in Borsäureester umgewandelt werden.<sup>[95,96]</sup>



Schema 1-27: C-N Borierung nach BLANK et al. und FUSCALDO et al.<sup>[95,96]</sup>

In beiden Fällen wird zunächst eine vorhandene Aminofunktion durch Zugabe von Natriumnitrit zu einer besseren Abgangsgruppe umgesetzt. Im nächsten Schritt erfolgt dann der B-N-Austausch zur Bildung des gewünschten Borsäureesterderivats.<sup>[95,96]</sup>

Die Liste der Beispiele, in denen Kreuzkupplungen eine entscheidende Rolle spielen ist schier unendlich. Daher soll hier exemplarisch nur die Synthese von Quebecol vorgestellt werden (Schema 1-28). Dabei handelt es sich um einen polyphenolischen Naturstoff, der in Ahornsirup gefunden wurde, dem chemopräventive oder chemotherapeutische Eigenschaften zugesprochen werden.<sup>[75]</sup>



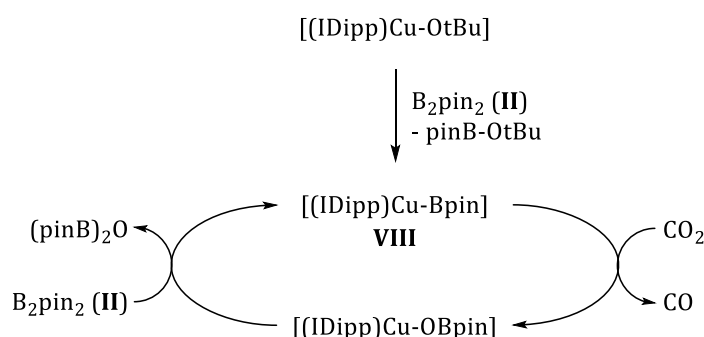
Schema 1-28: Synthese von Quebecol, dargestellt ist die zentrale doppelte SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung.<sup>[75]</sup>

Der hier eingesetzte Borsäureester wird ausgehend von dem benzylgeschützten Arylbromid dargestellt. Mithilfe von *n*-Butyllithium erfolgt zunächst ein Halogen-Metallaustausch (vgl. Schema 1-24), durch Zugabe von Trimethylborat und anschließender saurer Aufarbeitung wird der Borsäureester erhalten.<sup>[75]</sup>

### 1.4.3. Aktivierung kleiner Moleküle

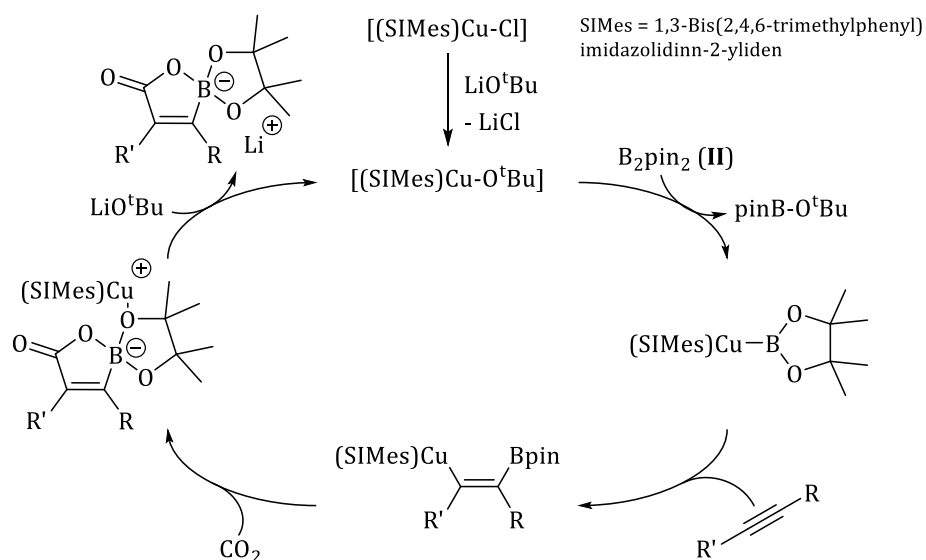
Die Aktivierung kleiner Moleküle wie CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> ist ein wichtiges Feld innerhalb der chemischen Forschung. Solche Aktivierungen sind auch mithilfe von Diboran(4)-Verbindungen möglich, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Im Jahr 2005 berichteten SADIGHI *et al.* von der Aktivierung von CO<sub>2</sub> mithilfe des Kupfer(I)-borylkomplexes **VIII** (vgl. Seite 21).<sup>[70]</sup> Die Reaktion verläuft Berechnungen von MARDER *et al.* zufolge über eine Insertion von CO<sub>2</sub> in die Kupfer-Bor-Bindung (Schema 1-29).<sup>[43,70]</sup>



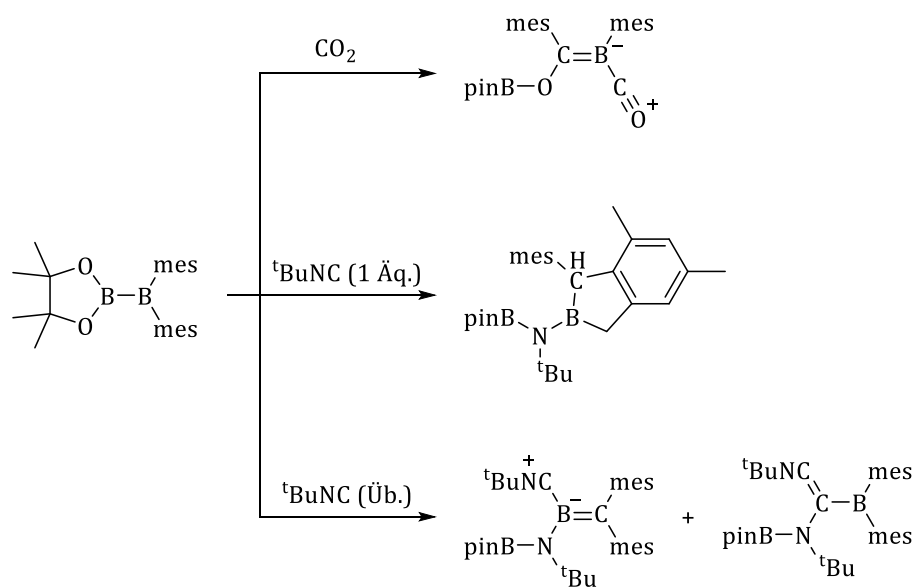
Schema 1-29: Katalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> mithilfe von  $[(\text{IDipp})\text{Cu}-\text{Bpin}]$  (**VIII**).<sup>[70]</sup>

Im Jahr 2012 stellten ZHANG *et al.* die Aktivierung von CO<sub>2</sub> mithilfe eines weiteren NHC-Kupfer(I)-Komplexes vor.<sup>[97]</sup> Wie schon von SADIGHI *et al.* vorgestellt, wird zunächst ein Kupfer(I)-Borylkomplex gebildet. Anschließend erfolgt zunächst die Addition an ein Alkin, dieses Intermediat ist dann in der Lage, CO<sub>2</sub> zu aktivieren (Schema 1-30). Auch bei diesem zweiten Beispiel bleibt offen, ob die Aktivierung von CO<sub>2</sub> direkt durch den angebrachten Borylsubstituenten erfolgt. Dieser bleibt jedoch im Endprodukt erhalten, sodass die Reaktion dennoch vorgestellt werden soll.<sup>[97]</sup>



Schema 1-30: Katalysezyklus zur Boracarboxylierung nach ZHANG.<sup>[97]</sup>

ASAKAWA *et al.* stellten im Jahr 2014 eine Reihe von Aktivierungen kleiner Moleküle mit pinB-B(mes)<sub>2</sub> (mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) vor.<sup>[98]</sup> Das hier vorgestellte Diboran(4) wird durch Umsetzung von B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (II) mit Mesitylmagnesiumbromid synthetisiert. Dieses ist übergangsmetallfrei dazu in der Lage, CO<sub>2</sub> und *tert*-Butylisonitril zu aktivieren (Schema 1-31).



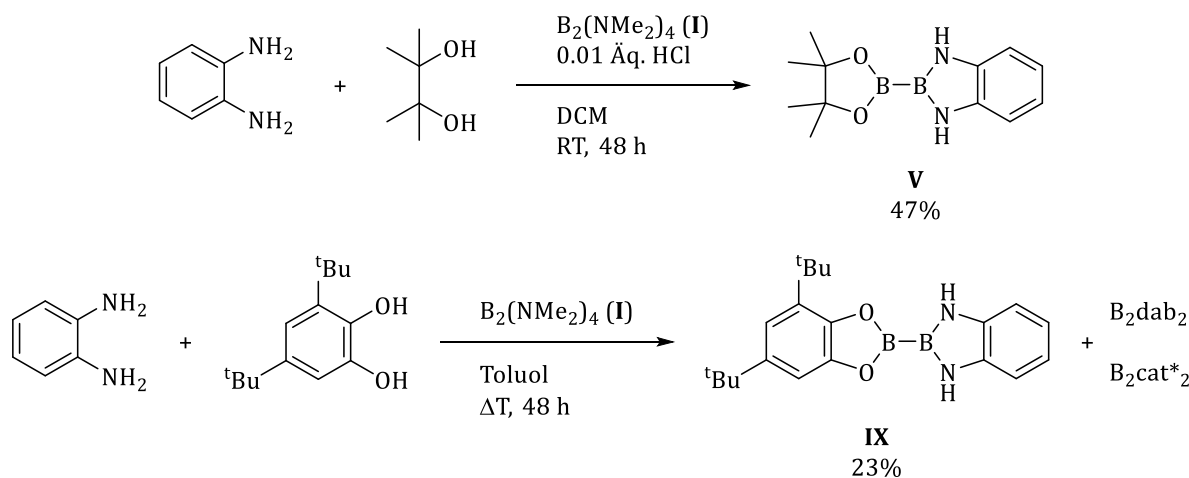
Schema 1-31: Synthese von und Aktivierung kleiner Moleküle mit pinB-B(mes)<sub>2</sub> nach ASAKAWA.<sup>[98]</sup>

Interessant ist hier, dass die Mesitylgruppen nur in einem Fall am ursprünglichen Boratom verbleiben. In den beiden anderen Beispielen wird jeweils eine Neuordnung unter C-H oder B-C-Aktivierung beobachtet.

## 1.5. Zielsetzung und Motivation

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von neuartigen unsymmetrischen Diboran(4)-Verbindungen und die Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen. Die Zielsetzung kann in drei Themen unterteilt werden.

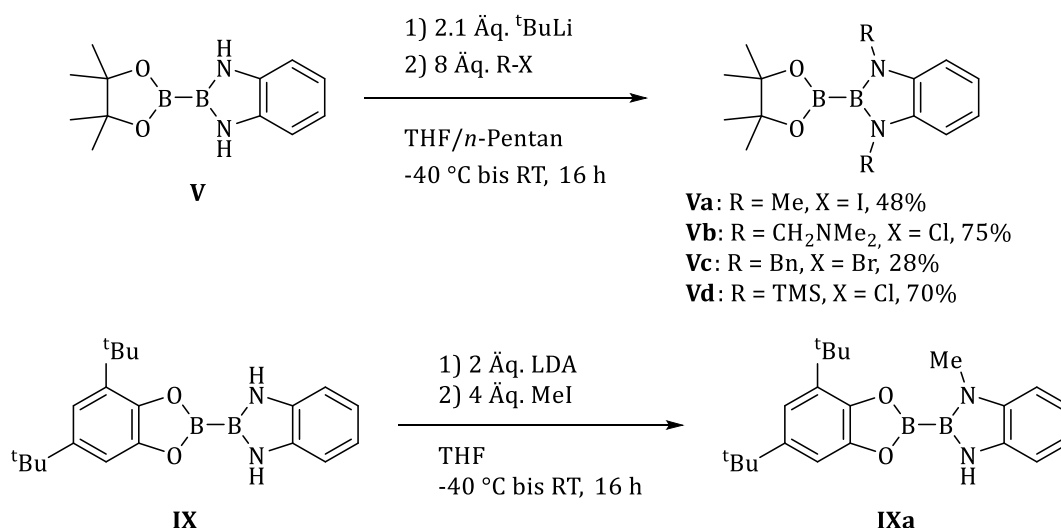
Der Arbeitskreis KLEEGER konnte im Jahr 2014 von der Synthese des unsymmetrischen Diboran(4) pinB-Bdab (**V**) berichten (Schema 1-32).<sup>[35]</sup> Die Synthese erfolgte analog der Darstellung von pinB-Bdan (**IV**) von IWADATE *et al.* durch Desymmetrisierung von  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**).<sup>[32]</sup> Außerdem war es KLEEGER *et al.* möglich, cat\*B-Bdab (**IX**, cat\*H<sub>2</sub> = 3,5-Di-*tert*-butylcatechol) darzustellen (Schema 1-32).<sup>[25]</sup> Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Selektivität nur sehr gering ist, die entsprechenden symmetrischen Diborane(4) werden als Nebenprodukte erhalten.



Schema 1-32: Synthese von pinB-Bdab (**V**)<sup>[35]</sup> und cat\*B-Bdab (**IX**)<sup>[25]</sup>.

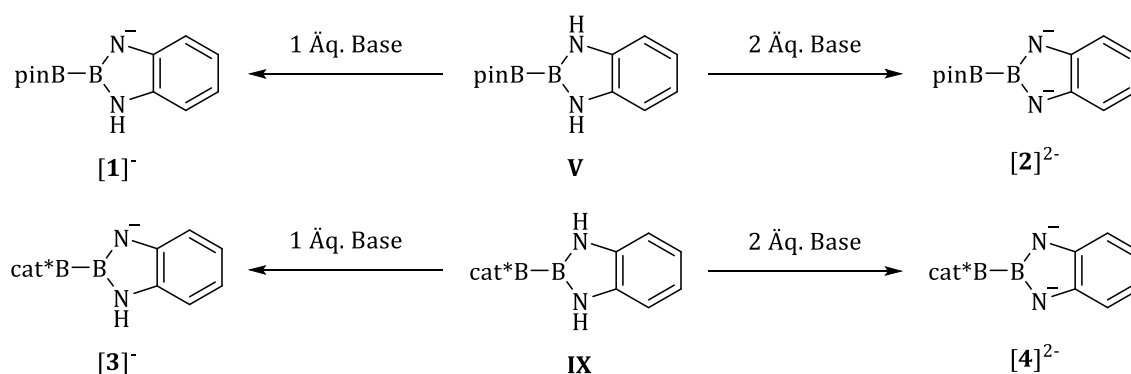
Außerdem wurde von der *N*-Funktionalisierung durch die Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen berichtet. Dazu werden pinB-Bdab (**V**) beziehungsweise cat\*B-Bdab (**IX**) zunächst deprotoniert und im Anschluss mit geeigneten Elektrophilen umgesetzt. Bisher gelingt dies für pinB-Bdab (**V**) nur mit den Elektrophilen Methyljodid zu pinB-Bdmab **Va**, Dimethylmethylenammoniumchlorid zu pinB-BdNab **Vb**, Benzylbromid zu pinB-BdBab **Vc** und Trimethylsilylchlorid zu pinB-Bdtab **Vd** (Schema 1-33).<sup>[35,36]</sup> Cat\*B-Bdab (**IX**) kann über diese Reaktionsfolge bisher mit Methyljodid nur zum einfach substituierten cat\*B-Bmmab (**IXa**, mmabH<sub>2</sub> = Mono-*N*-methyldiaminobenzol) umgesetzt werden (Schema 1-33).<sup>[99]</sup>





Schema 1-33: Substitution von pinB-Bdab (**V**) und cat\*B-Bdab (**IX**).<sup>[35,36,99]</sup>

Diese Arbeit soll sich nun im ersten Themenschwerpunkt mit der Synthese weiterer Diboran(4)-Verbindungen durch Desymmetrisierung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  (**I**) und anschließender Funktionalisierung beschäftigen. Insbesondere soll die *N*-Funktionalisierung im Detail untersucht werden. Das heißt, zunächst soll die Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) und cat\*B-Bdab (**IX**) betrachtet werden. Diese ist der erste Schritt in der *N*-Funktionalisierung. Es soll herausgefunden werden, ob eine zwei-fache Deprotonierung tatsächlich mithilfe der gewählten Basen *tert*-Butyllithium, beziehungsweise Lithiumdi-*iso*-propylamid (LDA) erfolgt oder stattdessen ein kompliziertes Gleichgewicht mit unvorhergesehenen Spezies vorliegt (Schema 1-34).

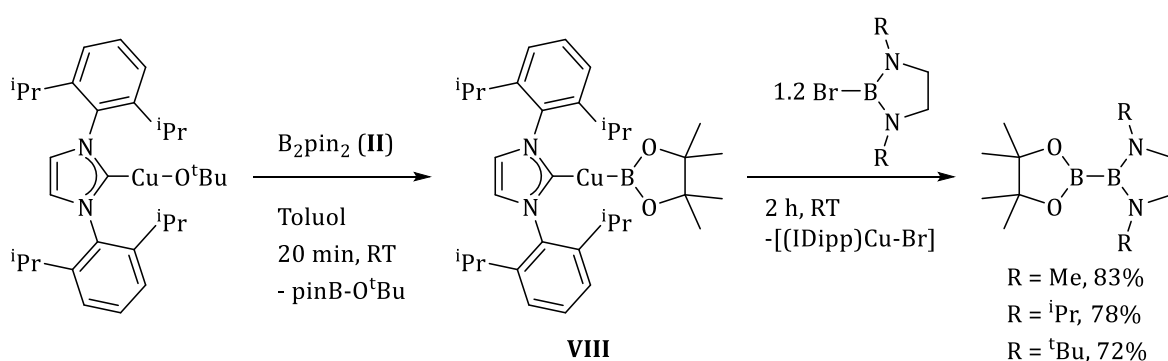


Schema 1-34: Allgemeine Vorschrift, pinB-Bdab (**V**) und cat\*B-Bdab (**IX**) zu deprotonieren.

Sobald die Deprotonierung verstanden wurde, sollen mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse die elektrophile Funktionalisierung optimiert und neue Derivate zugänglich gemacht werden.

Das zweite Themengebiet beschäftigt sich mit der Synthese neuer unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen über eine Bor-Bor-Bindungsknüpfung.<sup>[100]</sup> Die Grundidee hierbei ist die Kombination

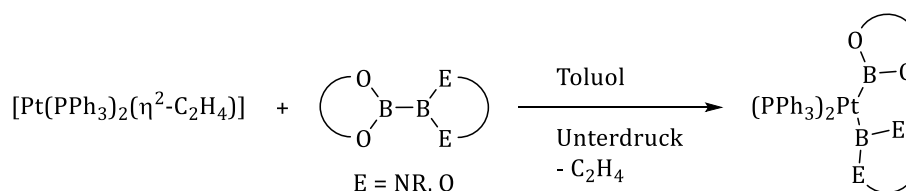
eines Bornukleophils und eines Borelektrophils. Als Nukleophile dienen Kupfer(I)-borylkomplexe, da hier ein hoher nukleophiler Charakter der Boratome bekannt ist und bestimmte Kupfer(I)-borylkomplexe gut darzustellen sind.<sup>[17]</sup> Als Elektrophile können Haloborane der Art  $R_2B-X$  ( $X = Cl, Br$ ) dienen. In Vorarbeiten konnten bereits drei pinakolbasierte Diboran(4)-Derivate erhalten werden (Schema 1-35). Hierbei wird das Bornukleophil *in situ* durch Reaktion von  $[(IDipp)Cu-O^tBu]$  mit  $B_2pin_2$  (**II**) erzeugt. Durch Zugabe von funktionalisierten  $N,N'$ -Ethylendiaminobromboranen (=  $(R)EnB-Br$ ) wird eine neue Bor-Bor-Bindung geknüpft.<sup>[100]</sup>



Schema 1-35: Synthese von  $pinB-B(R)En$ -Derivaten.<sup>[100]</sup>

Durch Verwendung weiterer Haloborane und anderen symmetrischen Diboranen(4), wie beispielsweise  $B_2cat_2$  (**III**), als Startmaterialien sollen weitere unsymmetrische Diboran(4)-Derivate erhalten werden.

Der dritte Themenschwerpunkt ist die Untersuchung der Komplexchemie der neuen Diboran(4)-Verbindungen. Hier sollen sowohl die oxidative Addition (gegebenenfalls gefolgt von reduktiver Eliminierung) als auch die  $\sigma$ -Bindungsmetathese mit Übergangsmetallen untersucht werden.  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  bietet sich beispielsweise zur Synthese neuer Borylkomplexe über eine oxidative Addition an (Schema 1-36). Anhand einer Reihe neuer Platin(II)-bis-borylkomplexen können dann Koordinationseigenschaften zweier Borylliganden miteinander verglichen werden.



Schema 1-36: Allgemeine Synthese neuer Platin(II)-bis-borylkomplexe.

Auch Rhodium(I)-Komplexe, wie  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$  oder  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$ , oder Cobalt(0)-Komplexe, wie  $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ , können als Ausgangsmaterial für oxidative Additionen von Diboranen(4) dienen. Über eine Folge von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung lassen sich auch mono-Borylkomplexe synthetisieren. MARDER *et al.* stellten beispielsweise die Synthese von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VI**) aus  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  und  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (III) vor.<sup>[65]</sup> Mithilfe neuer unsymmetrischer Diborane(4) können nun auch andere Borylliganden eingeführt werden. So ist die Synthese von bisher nicht zugänglichen mono-Borylkomplexen möglich. Außerdem ist die Synthese von unsymmetrischen tris-Borylkomplexen durch eine weitere oxidative Addition denkbar. Es sind tris-Borylkomplexe mit bis zu drei verschiedenen Borylliganden möglich. Mono-Borylkomplexe lassen sich auch durch eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese von Alkoxidkomplexen und Diboranen(4) darstellen. Hier können  $[(\text{IDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  oder auch die schwereren Homologe  $[(\text{IDipp})\text{Ag}-\text{O}^t\text{Bu}]$  und  $[(\text{IDipp})\text{Au}-\text{O}^t\text{Bu}]$  als Startmaterial dienen. Aber auch *in situ* erzeugte Alkoxidkomplexe ausgehend von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$ ,  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$  oder  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  könnten genutzt werden.

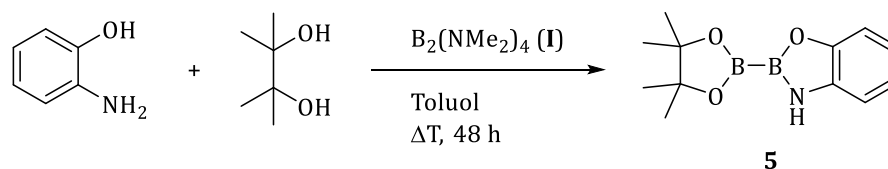
## 2. Synthese und N-Funktionalisierung unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen

Diboran(4)-Verbindungen können über zwei Wege ausgehend von  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**) synthetisiert werden (vgl. Kapitel 1.2). Durch Zugabe von HCl - auch in katalytischen Mengen - oder durch eine erhöhte Reaktionstemperatur kann die Substitution der Dimethylamin-Gruppen durch die neuen Substituenten induziert werden. Im Folgenden soll die Synthese von pinB-Bap (**5**,  $apH_2$  = 2-Aminophenol) vorgestellt werden. Hierbei sollen beide Reaktionswege genutzt werden und so herausgefunden werden, wie der Reaktionsverlauf am besten in Richtung des unsymmetrischen Diborans(4) pinB-Bap (**5**) gesteuert werden kann.

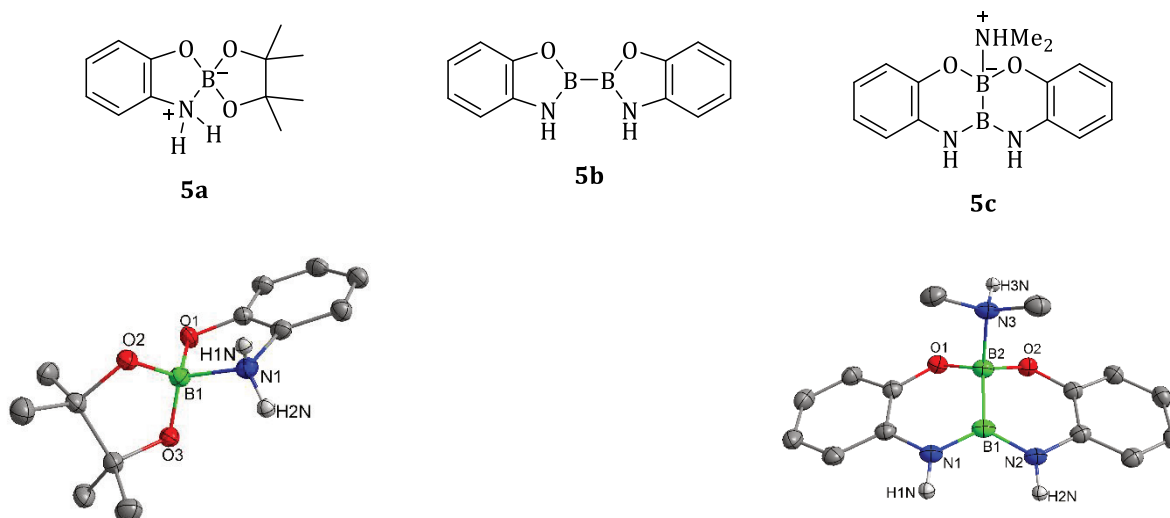
Darüber hinaus soll die N-Funktionalisierung von pinB-Bdab (**V**) und cat\*B-Bdab (**XI**) im Detail verstanden werden. Für diese wird das Diboran(4) zunächst mithilfe einer starken organischen Base deprotoniert und anschließend mit einem Elektrophil umgesetzt. Da diese N-Funktionalisierung für pinB-Bdab (**V**) bislang nur für eine kleine Zahl Elektrophile – Methyljodid, Dimethylmethylenammoniumchlorid, Benzylbromid und Trimethylsilylchlorid – limitiert ist<sup>[35,36]</sup>, soll der Reaktionsverlauf besser verstanden werden. Im Speziellen bedeutet dies, die – postulierte – zuerst stattfindende Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) zu untersuchen. Basierend auf diesen Erkenntnissen soll ein verbessertes, beziehungsweise allgemeines Protokoll für die N-Funktionalisierung entwickelt werden. Für cat\*B-Bdab (**IX**) ist bisher nur die einfache N-Methylierung bekannt.<sup>[99]</sup> Auch hier soll die Deprotonierung und die weitere N-Funktionalisierung beleuchtet werden.

### 2.1. Synthese von pinB-Bap (**5**)

Als erstes soll die Synthese der neuartigen Diboran(4)-Verbindung pinB-Bap (**5**,  $apH_2$  = 2-Aminophenol) vorgestellt werden. Vorversuche zeigten, dass pinB-Bap (**5**) sowohl durch HCl-Katalyse als auch thermisch induziert entsteht. Es wurden jedoch für beide Reaktionsbedingungen Produktgemische per GC/MS identifiziert. Im Falle der thermisch induzierten Reaktionsführung ist pinB-Bap (**5**) das Hauptprodukt, daher wurde diese Reaktionsführung gewählt (Schema 2-1).


 Schema 2-1: Geplante Synthese von pinB-Bap (**5**).

Während der Isolations- beziehungsweise Kristallisationsversuche von pinB-Bap (**5**) konnten einige Nebenprodukte – pinBap (**5a**) und 1,1,2,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub> (**5b**) und das Dimethylaminaddukt des 1,2,1,2-Isomers (**5c**) – durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen identifiziert werden (Abbildung 2-1). Für ein einfacheres Verständnis soll auf die einzelnen Nebenprodukte einzeln eingegangen werden, da sich vor allem die NMR-Daten aufgrund der ähnlichen atomaren Zusammensetzung wenig voneinander unterscheiden.


 Abbildung 2-1: Strukturformeln und Festkörperstrukturen von pinBap (**5a**) und B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub>-Derivate (**5b**) und (**5c** aus **5c**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2/3</sub>).

In einer ersten Synthese von pinB-Bap (**5**) wurde das erhaltene Rohprodukt nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV mit heißem Hexan und heißem Toluol extrahiert, der Hexan-Extrakt wurde anschließend über Kieselgel eluiert. In den erhaltenen Fraktionen konnte jedoch keine Substanz erhalten werden. Die Toluol-Fraktion wurde aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Lösung des Rohproduktes in THF bei -40 °C umkristallisiert. So konnten farblose kristalline Stäbchen des zwitterionischen Spiroborats **5a** erhalten werden. **5a** kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp *Pna*2<sub>1</sub> mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 2-1 links).

In einem zweiten Ansatz wurde das Reaktionsgemisch nach Ablauf der Reaktionszeit nicht eingengt. Stattdessen wurde der nach Abkühlen der Reaktionslösung erhaltene Feststoff von der überste-

henden Lösung getrennt. Eine erste Analyse des Feststoffes ergab das Vorhandensein des gewünschten Produktes **5** zusammen mit dem bereits beschriebenen Spiroborat **5a**. Der erhaltene Feststoff wurde zur weiteren Aufreinigung aus Toluol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle enthielten jedoch nur das literaturbekannte symmetrische Diboran(4)-Derivat  $B_2ap_2$  (**5b**), was eine Röntgenstrukturanalyse belegte (Abbildung 2-1 Mitte).<sup>[9]</sup>

Durch langsames Abkühlen der Reaktionsmischung konnten in einem dritten Ansatz farblose kristalline Plättchen der Verbindung **5c**·( $C_7H_8$ )<sub>2/3</sub> erhalten werden. Dabei handelt es sich um das Diaminomethyladdukt des 1,2,1,2-Isomers von **5b**. **5c**·( $C_7H_8$ )<sub>2/3</sub> kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  mit sechs Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 2-1 (rechts) ist nur eines der unabhängigen Moleküle dargestellt. Jeweils drei der sechs Moleküle der asymmetrischen Einheit von **5c** sind propellerartig, nahezu rotationssymmetrisch angeordnet.

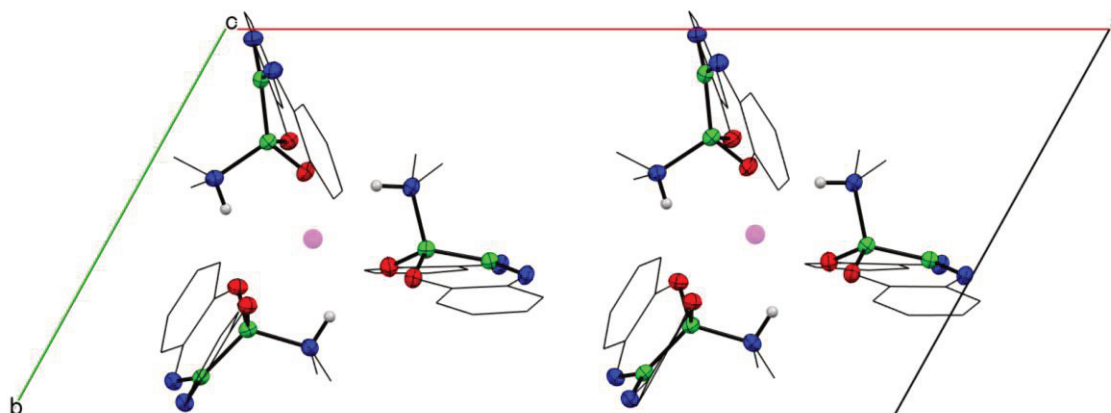


Abbildung 2-2: Asymmetrische Einheit von **5c** aus **5c**·( $C_7H_8$ )<sub>2/3</sub> im Kristall, Blick entlang der c-Achse, rosa: Schwerpunkt eines  $HNMe_2$ -Dreiecks; zur Vereinfachung sind Toluol-Moleküle nicht dargestellt.

Es war möglich, von allen isolierten Nebenprodukten **5a-c** NMR-Daten zu erhalten. Abbildung 2-3 bis Abbildung 2-5 zeigen die  $^1H$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen **5a-5c**.

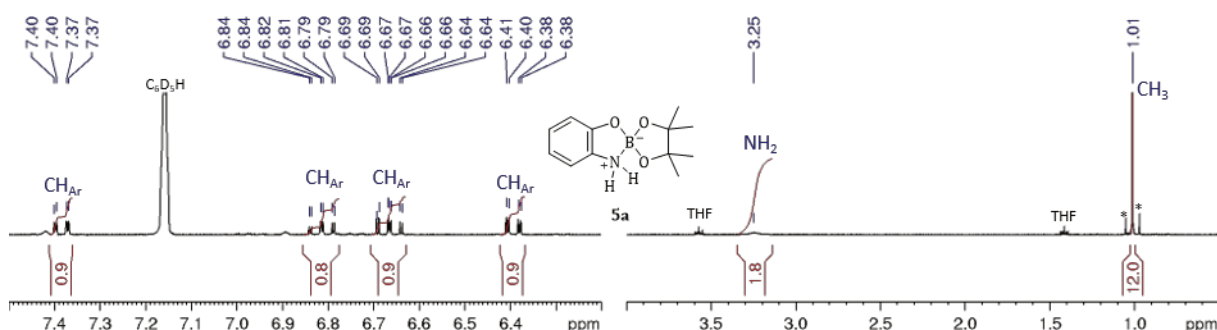


Abbildung 2-3:  $^1H$ -NMR-Spektrum von **5a**, \*: Verunreinigung ( $C_6D_6$ , RT, 300 MHz).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 2-3 kann eindeutig Verbindung **5a** zugeordnet werden. Interessant ist das nur wenig tieffeldverschobene Signal der N-H-Protonen. Für pinB-Bdab (**V**) erzeugt das N-H-Proton aufgrund der Delokalisierung der  $\pi$ -Protonen ein Signal im aromatischen Bereich ( $\delta = 6.65$  ppm). In **5a** ist diese Delokalisierung jedoch gebrochen, in der zwitterionischen Form ist das Stickstoffatom zweifach protoniert. Daher wird das entsprechende Signal bei  $\delta = 3.2$  ppm beobachtet.

In Abbildung 2-4 und Abbildung 2-5 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Nebenprodukte **5b** und **5c** dargestellt. Zu beachten ist, dass **5a** auch in der vermessenen Probe von **5b** vorhanden ist.

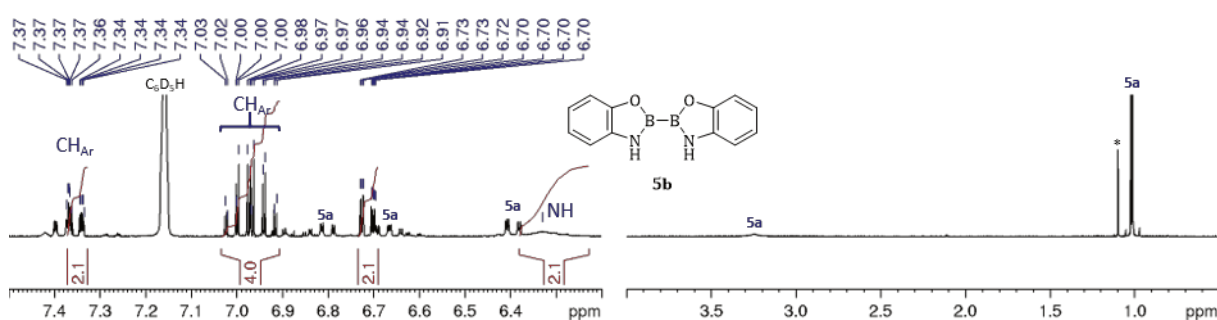


Abbildung 2-4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5b**, zusammen mit **5a**, \*: Verunreinigung ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

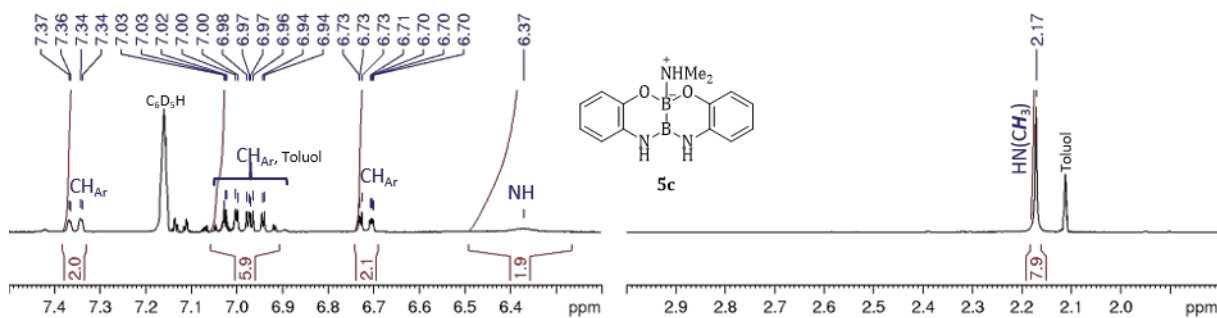


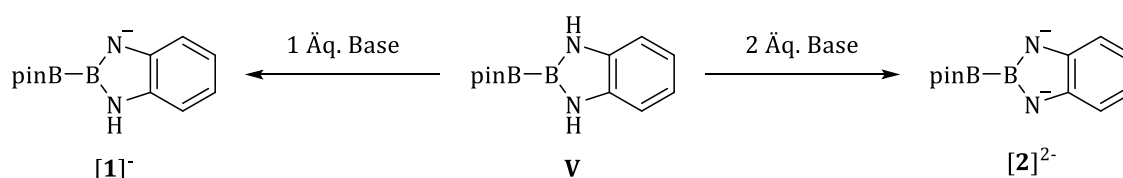
Abbildung 2-5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5c** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

Die aromatischen Bereiche beider Spektren von **5b** und **5c** sind nahezu identisch. Eine Unterscheidung kann in diesem Fall jedoch aufgrund des koordinierten Dimethylamins erfolgen. Das Signal der beiden Methylgruppen ist bei  $\delta = 2.2$  ppm zu erkennen. Ein Signal für das stickstoffgebundene Proton kann nicht beobachtet werden, dieses ist so stark verbreitert, dass es sich nicht von der Basislinie unterscheiden lässt.

Es muss festgehalten werden, dass es nicht möglich war, pinB-Bap (**5**) zu isolieren. Bei den Versuchen konnten jedoch ein Spiroborat pinBap (**5a**), das symmetrische Diboran(4) 1,1,2,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub> (**5b**) und das Dimethylaminaddukt von 1,2,1,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub> (**5c**) erhalten werden. Dass diese Nebenprodukte isoliert werden konnten, zeigt, dass die Desymmetrisierung von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**I**) tatsächlich komplizierter ist, als in einem allgemeinen Syntheseplan vermutet. Die gewünschte Selektivität zum 1,1,2,2-Isomer kann nur bedingt gesteuert werden und weitere Nebenprodukte sind auch möglich.

## 2.2. Deprotonierung von pinB-Bdab (V)

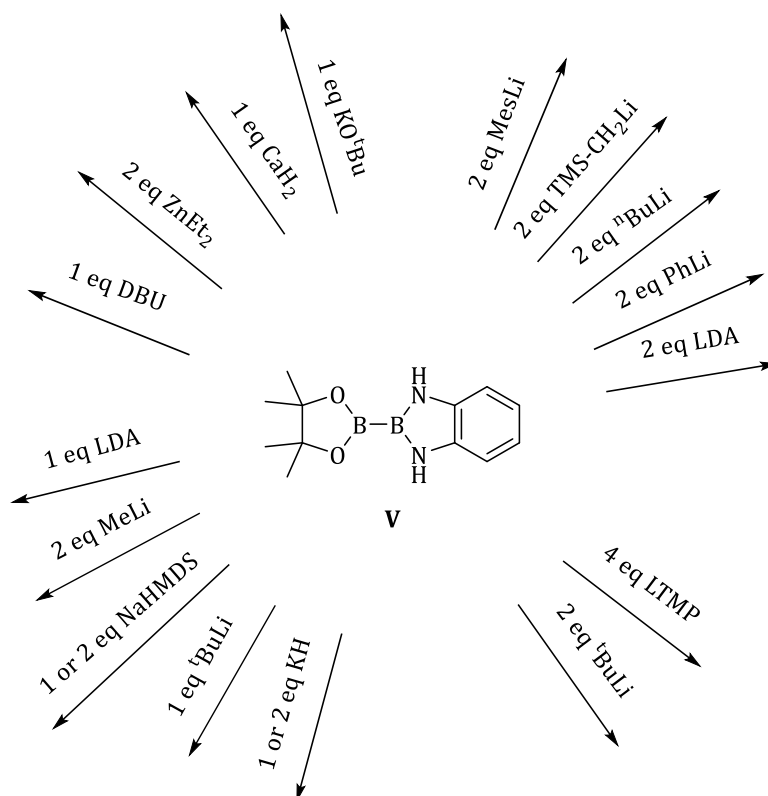
Um die Funktionalisierung von pinB-Bdab (V) gezielt optimieren zu können, muss die entscheidende Deprotonierung dieser Diboran(4)-Spezies verstanden werden. Ziel war es, herauszufinden, ob eine einfache und zweifache Deprotonierung möglich ist (Schema 2-2). Kann pinB-Bdab (V) tatsächlich zweifach deprotoniert werden, oder werden durch die Zugabe von Basen kompliziertere Gleichgewichte mit unvorhergesehenen Spezies gegebenenfalls unter Adduktbildung gebildet?



Schema 2-2: Allgemeine Vorschrift, pinB-Bdab (V) zu deprotonieren.

Im Zuge der Untersuchungen zur Deprotonierung wurden hinsichtlich ihrer Basizität und Nukleophilie verschiedene Basen untersucht (Abbildung 2-6). Verwandt werden lediglich organische Basen und Metallhydride (beziehungsweise Alkylmetallverbindungen). Auf die Verwendung von klassischen anorganischen Basen wie Natriumhydroxid wird verzichtet, weil entstehendes Wasser mit der Diboran(4)-Spezies zu Borsäure ( $\text{B(OH)}_3$ ) abreagieren würde. Die entstehenden Nebenprodukte der verwandten Basen zeigen so eine Reaktivität nicht (Abbildung 2-6).

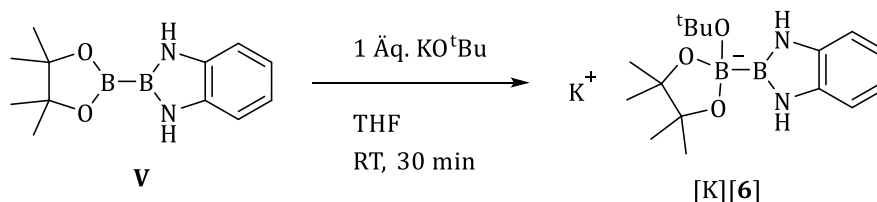



 Abbildung 2-6: Übersicht zur Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**), verwandten Basen.

Im Folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse im Detail vorgestellt werden.

### 2.2.1. Kalium-*tert*-butoxid

In Anlehnung an Untersuchungen von MARDER *et al.* zur Reaktivität von  $B_2pin_2$  (**II**) gegenüber Lewis-Basen<sup>[101]</sup> wurde die Reaktion von pinB-Bdab (**V**) mit Kalium-*tert*-butanolat untersucht. Aufgrund der eher geringen Basizität und der hohen Oxophilie von Bor wird auch hier die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts erwartet. Es ist hierbei anzunehmen, dass die *tert*-Butanolatgruppe an das Lewis-acidere Boratom der Bpin-Einheit koordiniert.


 Schema 2-3: Reaktion von pinB-Bdab (**V**) mit Kalium-*tert*-butoxid unter Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts.

Die Versuche wurden zunächst Kalium-*tert*-butanolat, welches mit 18-Krone-6 versetzt wurde<sup>[102]</sup>, durchgeführt, in der Annahme, dass das dadurch entstehende Produkt leichter zu kristallisieren ist. Dies führte jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es war zwar möglich, NMR-Daten zu erhalten, die die Existenz des Anions [pinB(O<sup>*t*</sup>Bu)-Bdab] in [K(18-K-6)(thf)][**6**] belegen (Abbildung 2-7), eine Kristallisation dieser Verbindung gelang jedoch nicht.

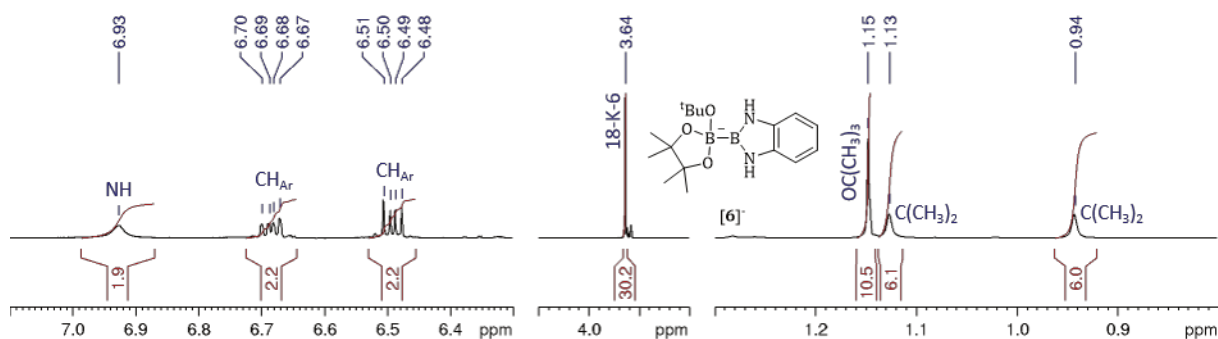


Abbildung 2-7: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [K(18-K-6)(thf)][**6**] (THF-*d*<sub>8</sub>, RT, 300 MHz).

Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten geht zum einen hervor, dass die Diaminobenzyleinheit nicht verändert wurde. Durch eine Deprotonierung würde eine Symmetrieaufhebung erfolgen, sodass die vier Phenylprotonen einzelne Signale ergeben würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zum anderen lässt sich erkennen, dass der eingesetzte Kronenether auch in der vermessenen Probe vorhanden ist (δ = 3.6 ppm). Auffallend ist, dass für die Pinakolprotonen zwei Signale beobachtet werden. Das liegt daran, dass durch die Koordination der *tert*-Butoxideinheit der Pinakolring nicht mehr dynamisch beide möglichen Briefumschlagkonformationen<sup>[103]</sup> einnehmen kann. Daher ergibt sich für die axialen und äquatorialen Methylgruppen je ein Singulett. Aus dem <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NOESY-Spektrum ist weiterhin erkennbar, dass auch in Lösung das in Schema 2-3 beschriebene Addukt vorhanden ist. [K(18-K-6)(thf)][**6**] konnte aber nicht kristallisiert werden. Bei Versuchen, [K(18-K-6)(thf)][**6**] zu kristallisieren, konnten lediglich die Zerfallsprodukte [K(18-K-6)(thf)]<sub>2</sub>[**7a**] und [K(18-K-6)(thf)]<sub>2</sub>[**7b**] erhalten werden (Abbildung 2-8).

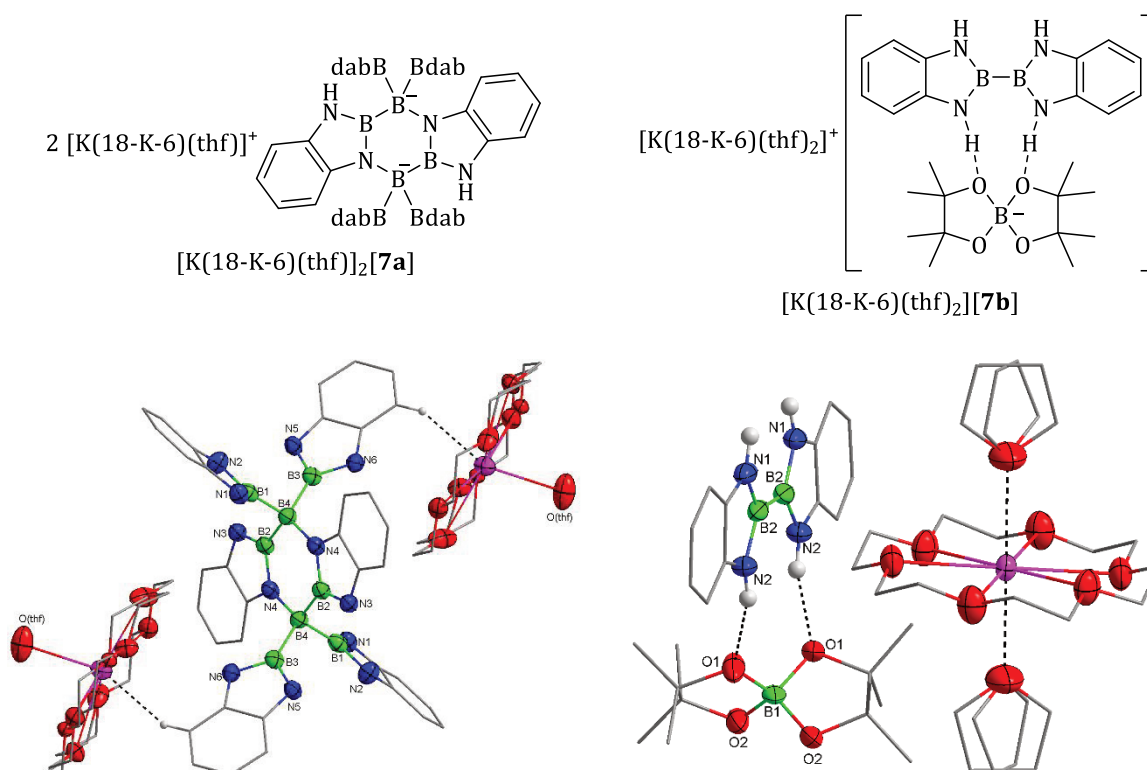


Abbildung 2-8: Festkörperstrukturen der beiden Zerfallsprodukte  $[K(18-K-6)(thf)]_2[7a]$  und  $[K(18-K-6)(thf)_2][7b]$  aus  $[K(18-K-6)(thf)_2][7b] \cdot (THF)_8$ .

In beiden Fällen muss es zu einer Bor-Bor-Bindungsaktivierung gekommen sein. Wobei ungeklärt bleibt, wo überzählige Bpin-Gruppen beziehungsweise Boratome verblieben sind. Die Ausbildung von  $B_4N_2$ -Ringen wie bei dem Zerfallsprodukt  $[K(18-K-6)(thf)]_2[7a]$  (Abbildung 2-8 links) wird im weiteren Verlauf noch häufiger beobachtet werden (siehe Seite 46 ff.). Interessant an dieser Struktur ist, dass das Zentrum des  $B_4N_2$ -Ringes auf den Ecken der Elementarzelle und somit auf einem Inversionszentrum liegt. Daraus ergibt sich, dass die asymmetrische Einheit nur aus einer Hälfte des inversionssymmetrischen Moleküls besteht. Das Spiroborat  $[Bpin_2]^-$ , wie in  $[K(18-K-6)(thf)_2][7b]$  (aus  $[K(18-K-6)(thf)_2][7b] \cdot (THF)_8$  Abbildung 2-8 links) zu beobachten, ist bereits länger bekannt. In vielen Fällen werden solche spiro-Verbindungen als Neben- oder Zerfallsprodukt beobachtet.<sup>[101,104,105]</sup> Auch in diesen Beispielen ist der Verbleib des zweiten Boratoms unklar. Lediglich VILLINGER *et al.* berichten von der gezielten Synthese von  $[B(tceg)_2]^-$  (tceg = Tetracyanoethylenglycolat) für ionische Flüssigkeiten.<sup>[106]</sup> Auch die asymmetrische Einheit von Verbindung  $[K(18-K-6)(thf)_2][7b] \cdot (THF)_8$  besteht nur aus der Hälfte der Verbindung, da die einzelnen Komponenten jeweils auf Gleitspiegelebenen ( $[K(18-K-6)(thf)_2]^+$ ), beziehungsweise zweizähligen Drehachsen ( $B_2dab_2$  und  $[Bpin_2]^-$ ) liegen.

In Abwesenheit des Hilfsliganden 18-K-6 konnte das entstandene Addukt  $[K][6]$  als kristalliner Feststoff erhalten werden. Es war leider nicht möglich, von dem Addukt  $[K(thf)_{1.5}][6]$  mehr Substanz als die wenigen, zur Röntgenstrukturanalyse genutzten Einkristalle zu erhalten. Eine vollständige Charakterisierung von  $[K(thf)_{1.5}][pinB(O^iBu)-Bdab]$  ( $[K(thf)_{1.5}][6]$ ) war daher nicht möglich. Es

wurde hingegen eine vollständige Charakterisierung von  $[K(18\text{-K-6})(\text{thf})][\mathbf{6}]$  erhalten, hierbei jedoch keine Festkörperstruktur. Die erzielte Ausbeute für  $[K(18\text{-K-6})(\text{thf})][\mathbf{6}]$  liegt bei 50%.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in THF mit gewonnen werden. Verbindung  $[K][\mathbf{6}]$  kristallisiert als farblose Blöcke im monoklinen Raumgruppentyp  $C2$  als das THF-Solvat  $[K(\text{thf})_{1.5}][\text{pinB}(\text{O}^i\text{Bu})\text{-Bdab}]$  ( $[K(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{6}]$ ).  $[K(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{6}]$  bildet im Kristall Ketten aus, wobei die Addukt-moleküle über die Kaliumkationen miteinander verbunden sind (Abbildung 2-9).

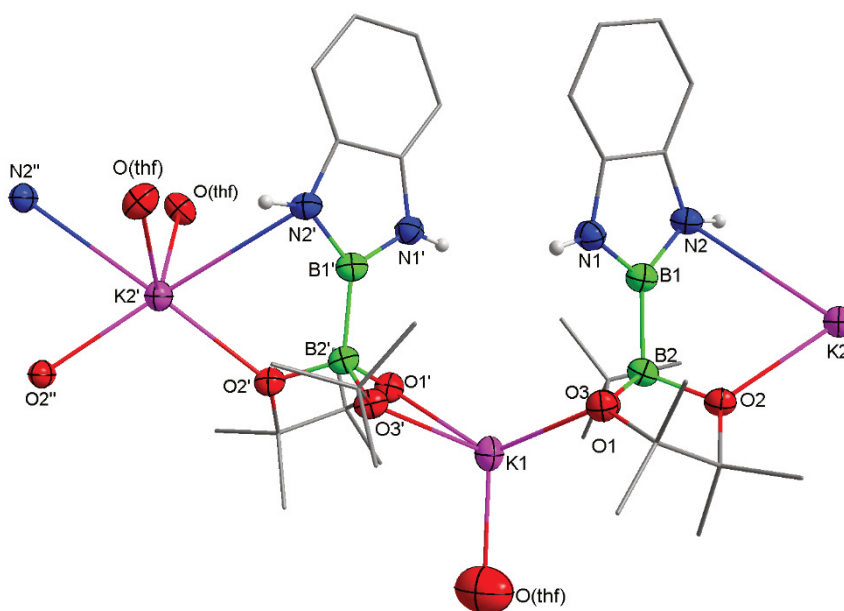


Abbildung 2-9: Art der Verknüpfung der Addukte  $[K(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{6}]$  im Kristall;  
 $d([K(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{5}])/\text{\AA}$ : B1-B2 1.736(5), B2-O3 1.485(3)  $<([K(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{6}])/\text{\AA}$ : B1-B2-O3 117.2(2).

In der Einheitszelle von  $[K(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{6}]$  zeigt sich, dass diese ausgebildeten Ketten parallel zum Vektor  $[1\ 0\ 1]$  liegen (Abbildung 2-10).

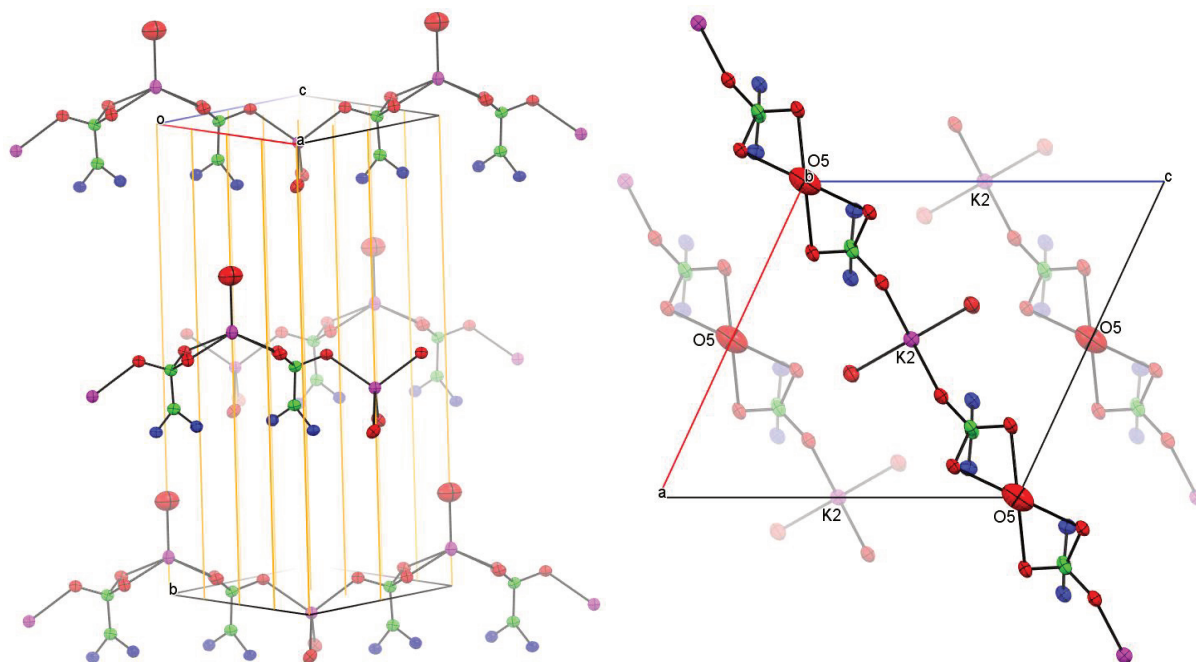


Abbildung 2-10: Parallele Ketten von  $[K(thf)_{1.5}][6]$  im Kristall; dargestellt sind nur die Heteroatome (Bor (grün), Kalium (rosa), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau)); links: Ausschnitt der Elementarzelle mit 2-Achsen (orange markiert), rechts: Blick parallel zur  $b$ -Achse, 2-Achsen gehen durch die beschrifteten Atomen.

Innerhalb der Elementarzelle können zwei Ebenen ausgemacht werden. In der  $ac$ -Ebene kann eine Kette gefunden werden, auf halber  $b$ -Höhe liegen zwei weitere Ketten. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Kaliumionen K1 in der  $ac$ -Ebene auf einer zwei-zähligen Achse und somit auch direkt auf der  $b$ -Achse liegen, während K2 auf den alternativen zwei-zähligen Drehachsen – beispielsweise bei  $(0.5,0,0.5)$  – liegen. Insgesamt liegen alle Kaliumionen auf den in dem Raumgruppentyp  $C2$  vorhandenen Drehachsen. Dies ist auch an den THF-Molekülen zu erkennen. Das an K1 gebundene Lösungsmittelmolekül liegt mit dem Sauerstoffatom und dem Mittelpunkt der  $CH_2-CH_2$ -Bindung auf der Drehachse. Die zwei THF-Einheiten, die an K2 gebunden sind, einander direkt gegenüber, angeordnet wie zwei Windmühlenflügel. Dieses Motiv, bestehend aus Ketten aus Diboran-Addukt-Molekülen im Wechsel mit Kaliumionen, wurde bereits 2015 von MARDER *et al.* für das *tert*-Butoxid-Addukt von  $B_2pin_2$  (**II**) ( $K[pinB(O^tBu)-Bpin]$ ) beschrieben.<sup>[101]</sup> Anders als bei Verbindung  $[K(thf)_{1.5}][6]$  liegen hier die Kaliumionen nicht auf Drehachsen, hier liegt die gesamte Verbindung auf einer Gleitspiegelebene.

### 2.2.2. *tert*-Butyllithium

Zunächst wurden *in situ* NMR-Versuche zur Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) mit *tert*-Butyllithium durchgeführt (Abbildung 2-11).

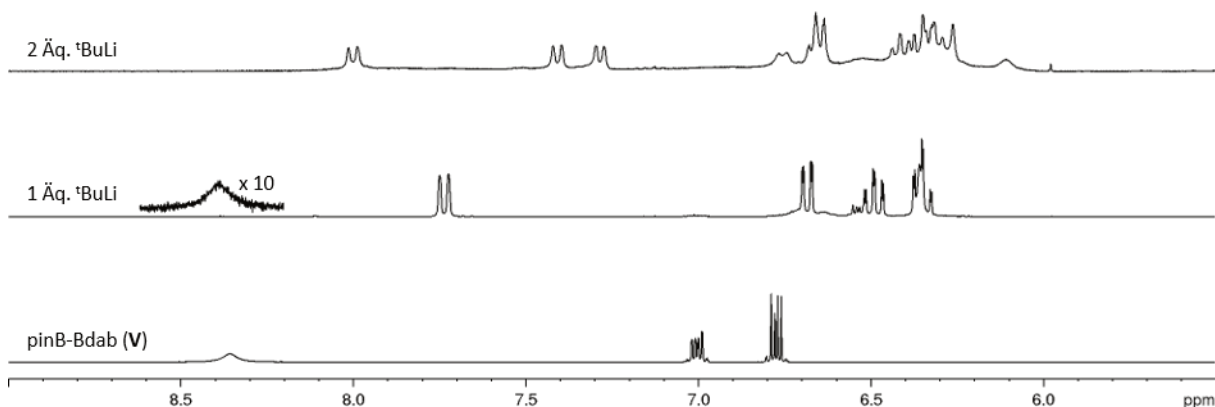
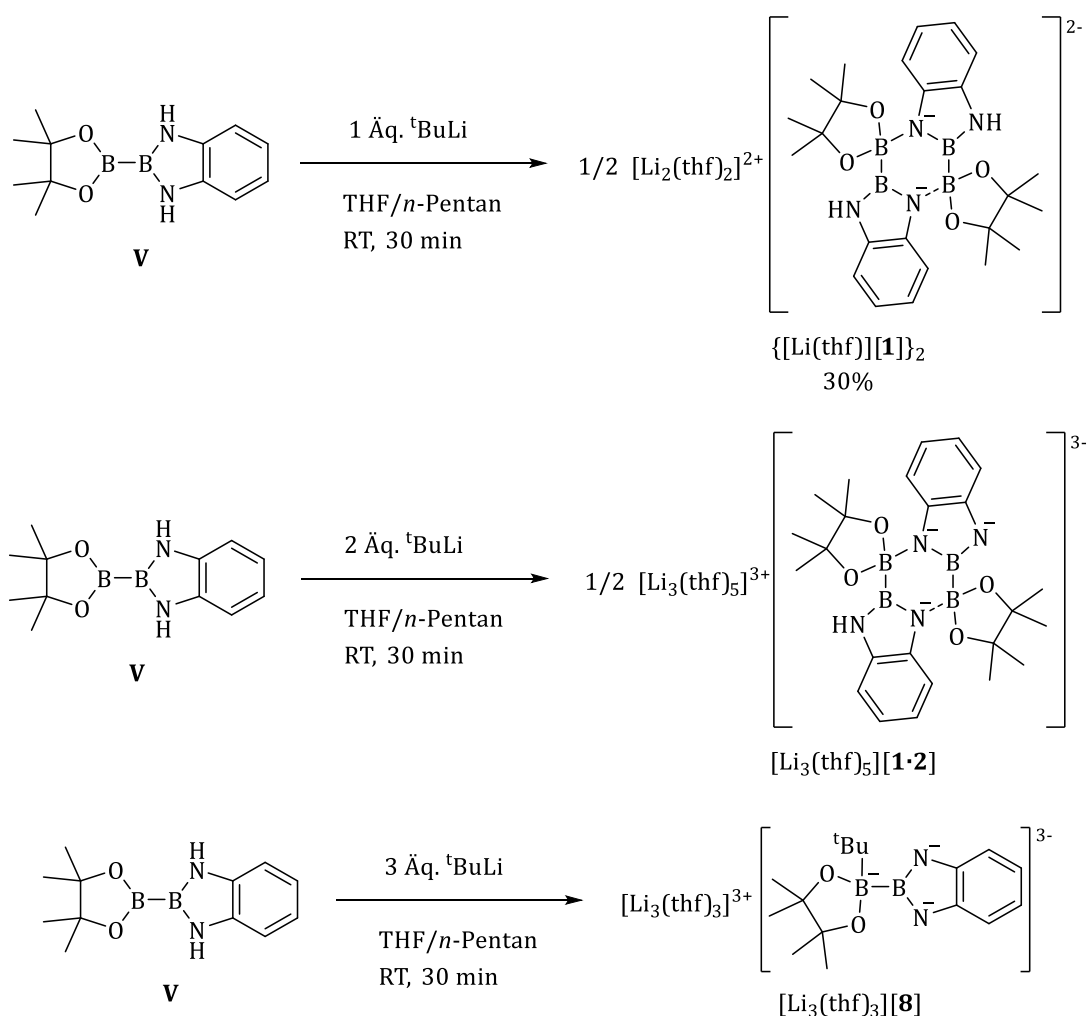


Abbildung 2-11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) mit *tert*-Butyllithium (THF- $d_8$ , RT, 300 MHz).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **V** zeigt im aromatischen Bereich die Signale der N-H-Protonen ( $\delta = 8.4$  ppm) und der Phenylprotonen (zwei Multipletts um  $\delta = 7.0$ ,  $6.8$  ppm). Es werden nur zwei Signale aufgrund der vier Phenylprotonen beobachtet, da jeweils zwei äquivalent sind. Nach Zugabe eines Äquivalents *tert*-Butyllithium wird diese Symmetrie offenbar gebrochen, es werden nun vier Signale der aromatischen Protonen beobachtet. Hinzu kommt ein sehr breites Signal der N-H-Protonen bei etwa  $\delta = 8.5$  ppm, dieses Signal ist in Abbildung 2-11 vergrößert dargestellt. Der beobachtete Symmetriebruch spricht dafür, dass durch Zugabe eines Äquivalents Base pinB-Bdab (**V**) einfach deprotoniert wird. Dass scharfe Signale beobachtet werden, zeigt, dass keine Dynamik vorliegt, also keine Protonen ausgetauscht werden. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass ein stabiles einfach deprotoniertes Produkt der Art  $[\text{Li}][\mathbf{1}]$  vorliegt. Durch Zugabe eines zweiten Äquivalents *tert*-Butyllithium wird ein weitaus komplizierteres Spektrum beobachtet. Eine simple zweifache Deprotonierung kann nicht angenommen werden, da dabei eine Spezies der gleichen Symmetrie wie pinB-Bdab (**V**) erhalten werden würde, welche ein ähnliches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen müsste.

Bei der präparativen Umsetzung konnten die durch die NMR-Versuche erhaltenen Erkenntnisse bestätigt werden. Eine einfache Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) durch Zugabe eines Äquivalents *tert*-Butyllithium ist möglich. Die Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung **V** mit zwei Äquivalenten der Base führt jedoch zu einem Produktgemisch, von dem zwei Spezies identifiziert werden konnten (Schema 2-4).



Schema 2-4: Synthese der verschiedenen deprotonierten Spezies  $\left\{ \left[ \text{Li}(\text{thf}) \right] [\mathbf{1}] \right\}_2$ ,  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5] [\mathbf{1} \cdot \mathbf{2}]$  und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3] [\mathbf{8}]$ .

Bei der Reaktion von pinB-Bdab (**V**) mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium entsteht die einfach deprotonierte Spezies  $[\mathbf{1}]^-$ , die das dimere THF-Solvat  $\left\{ \left[ \text{Li}(\text{thf})_{2.5} \right] [\mathbf{1}] \right\}_2$  bildet. Einkristalle von  $\left\{ \left[ \text{Li}(\text{thf})_{2.5} \right] [\mathbf{1}] \right\}_2$  können aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in THF bei -40 °C erhalten werden,  $\left\{ \left[ \text{Li}(\text{thf})_{2.5} \right] [\mathbf{1}] \right\}_2$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$  als farblose Prismen mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 2-12).

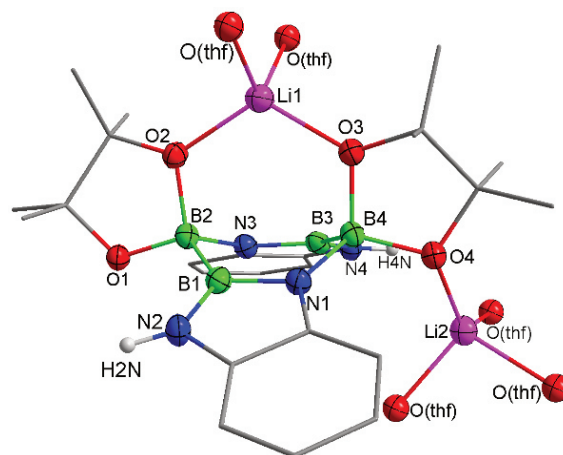


Abbildung 2-12: Festkörperstruktur von  $\{[Li(thf)_{2.5}][1]\}_2$ ;  $\{[Li(thf)_{2.5}][1]\}_2/\text{\AA}$ :  
 B1-B2 1,728(3), B3-B4 1,743(2), B2-N3 1,565(2), B4-N1 1,566(2),  $\angle\{[Li(thf)_{2.5}][1]\}_2/^\circ$ :  
 N3-B2-B1 105,08(12), N1-B4-B3 106,12(13);

Dieses dimere Strukturmotiv von  $\{[Li(thf)_{2.5}][1]\}_2$  kann sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet werden. Zum einen zeigt die asymmetrische Einheit der erhaltenen Festkörperstruktur die angegebene dimere Form (vgl. Abbildung 2-12). Zum anderen können im  $^1H$ - $^1H$ -NOESY-Spektrum Kreuzsignale zwischen den Pinakolprotonen und den Phenylprotonen der Diaminobenzolgruppe beobachtet werden, die eine räumliche Nähe anzeigen (Abbildung 2-13).

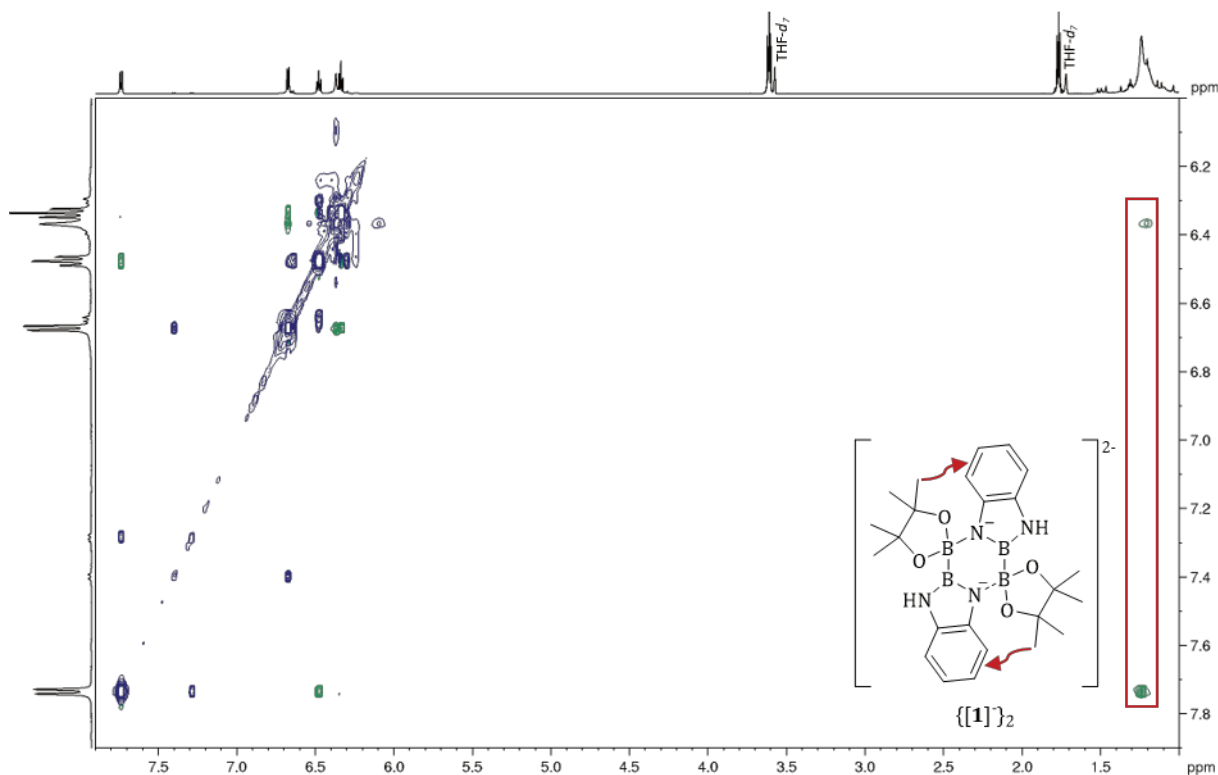


Abbildung 2-13:  $^1H$ - $^1H$ -NOESY-Spektrum von  $\{[Li(thf)_{2.5}][1]\}_2$ , rot markiert: Kreuzsignal zwischen Pinakol- und Diaminobenzolprotonen (THF- $d_8$ , RT, 600 MHz).



Aus der Umsetzung von pinB-Bdab (**V**) mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium konnten zwei Verbindungen kristallisiert werden: zum einen die zweifach deprotonierte Spezies  $[\mathbf{8}]^{3-}$  und das formal eineinhalbfach deprotonierte, als Quasidimer vorliegende  $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]^{3-}$ . Bei Letzterem wird eine quasi-dimere Struktur beobachtet, bei der eine Hälfte zweifach und die andere Hälfte einfach deprotoniert ist, es kristallisiert als THF-Solvat  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  (vgl. Abbildung 2-14 links). Verbindung  $[\mathbf{8}]^{3-}$  ist ein zweifach deprotoniertes Derivat, wobei ein zusätzlicher *tert*-Butylrest an das Lewis-acidere Boratom der Bpin-Einheit gebunden ist, auch hier wird ein THF-Solvat  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\cdot(\text{THF})_{1.808}$  gebildet (Abbildung 2-14 rechts).

Die Spezies  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\cdot(\text{THF})_{1.808}$  konnten jeweils als kristalline Feststoffe aus den mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösungen in THF bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen werden (Abbildung 2-14).  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $C2/c$  als farblose Prismen mit vier Formeleinheiten, bestehend aus über Lithiumionen verknüpften Einheiten  $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]\}_2$  in der Elementarzelle.  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\cdot(\text{THF})_{1.808}$  kristallisiert in dem monoklinen Raumgruppentyp  $I2/a$  als farblose, unregelmäßige Blöcke mit acht Formeleinheiten in der Einheitszelle. Auch die asymmetrische Einheit von  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\cdot(\text{THF})_{1.808}$  besteht aus über Lithiumatome verknüpften Dimeren  $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\}_2$ . Von  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\cdot(\text{THF})_{1.808}$  ist jeweils nur eine Hälfte der asymmetrischen Einheit abgebildet.

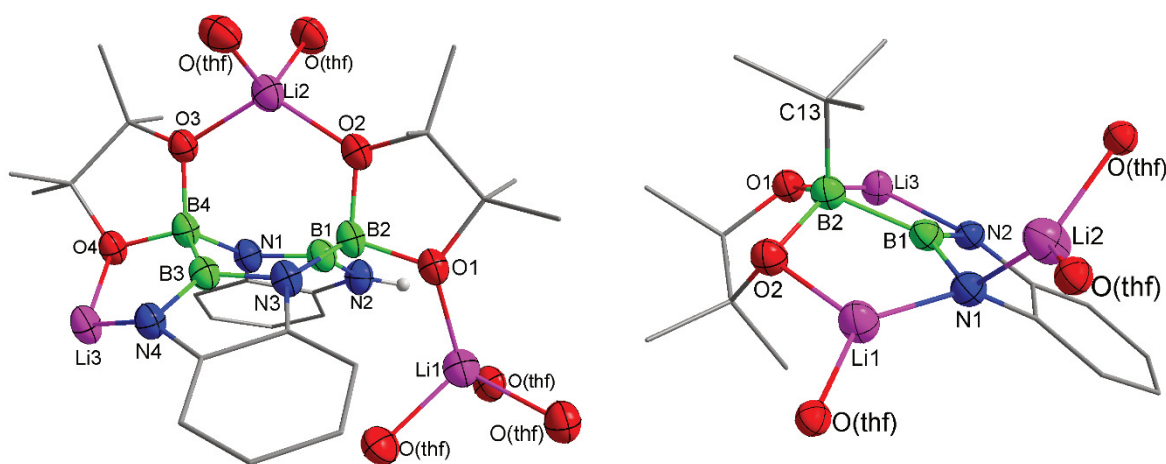


Abbildung 2-14: Festkörperstrukturen von  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  aus  $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]\}_2$  und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\cdot(\text{THF})_{1.808}$ ;  $d([\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}])/\text{\AA}$ : B1-B2 1,751(3), B3-B4 1,749(3), B2-N3 1,554(3), B4-N1 1,567(3),  $\angle([\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}])^\circ$ : N3-B2-B1 105,12(15), N1-B4-B3 104,73(15);  $d([\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}])/\text{\AA}$ : B1-B2 1,771(2),  $\angle([\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}])^\circ$ : C(13)-B2-B1 113,95(11).

In der Elementarzelle von  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  ist zu erkennen, dass jeweils zwei der Dimere über zwei Lithiumionen miteinander verbunden sind, es wird also ein Strukturmotiv der Art  $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]\}_2$  ausgebildet. Die Hälften dieses übergeordneten Dimers können durch Rotation um die zweizählige Drehachse (orange markiert) überführt werden (Abbildung 2-15 links). Die übergeordneten Dimere

sind über einen nahezu planaren  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Einheit miteinander verbunden, der Schwerpunkt dieses Rhombus' liegt dabei auf den zweizähligen Drehachsen.

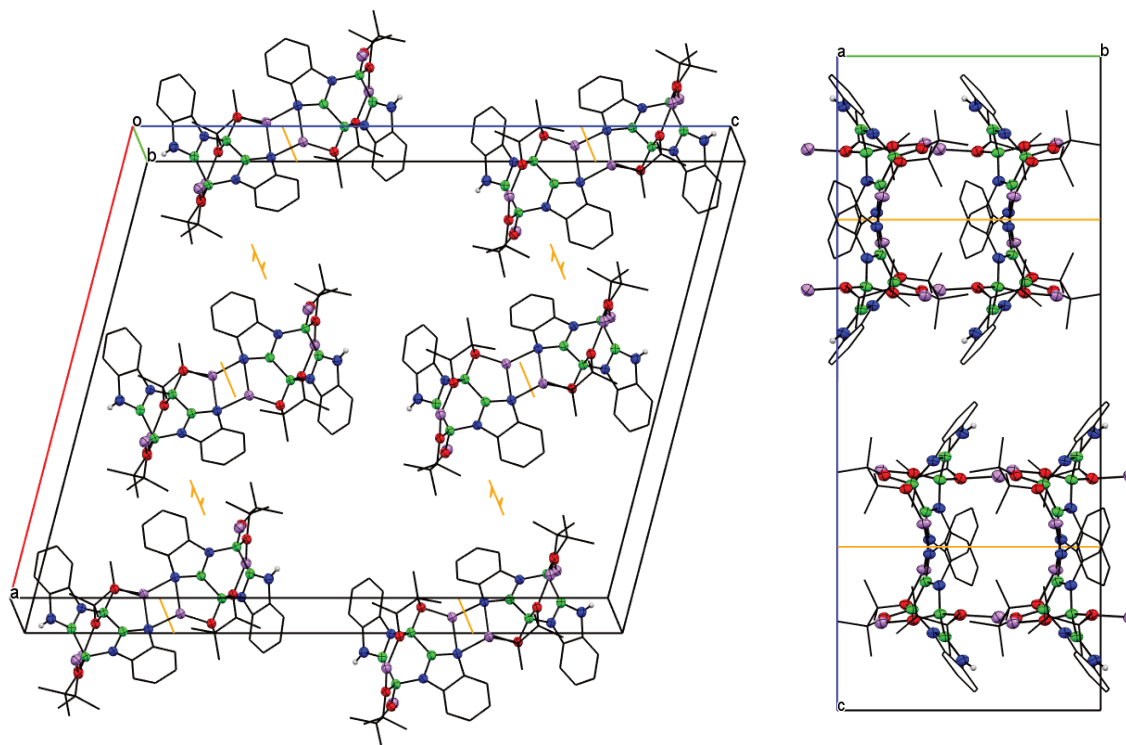


Abbildung 2-15: Ausschnitte der Elementarzelle von  $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]\}_2$ , zwei Perspektiven, orange: 2-Rotations- und  $2_1$ -Schraubenachsen (mit Pfeil).

Zweizählige Schraubenachsen (orange mit Pfeil markiert) befinden sich jeweils mittig zwischen den übergeordneten Dimeren. Diese Schraubenachsen verbinden die beiden „Ebenen“ von Dimeren miteinander (Abbildung 2-15 rechts).

Die Ausbildung von Dimeren wird aber tatsächlich nicht nur für die Verbindungen  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{2.5}][\mathbf{1}]\}_2$  und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  beobachtet. Die Elementarzelle von  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\cdot(\text{THF})_{1.808}$  zeigt erneut die Ausbildung von Dimeren, von denen die asymmetrische Einheit eine Hälfte darstellt. Hierbei erfolgt die Dimerisierung jedoch nicht durch Ausbildung eines  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Ringes, sondern die Dimere sind über Lithiumatome miteinander verbrückt (Abbildung 2-16).

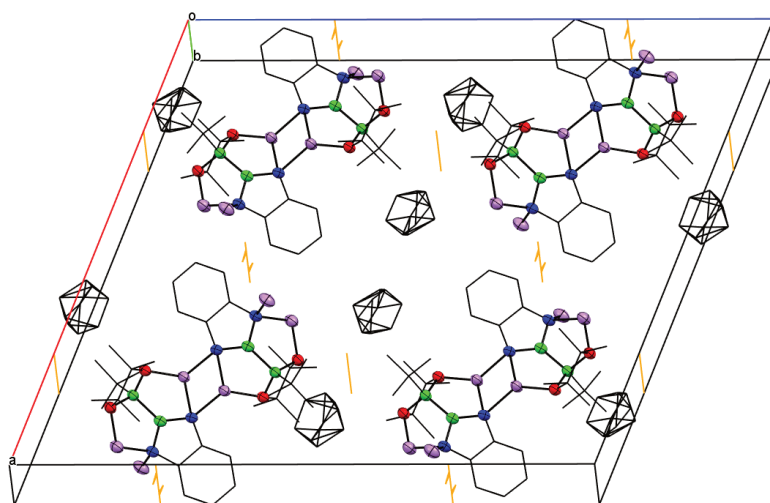
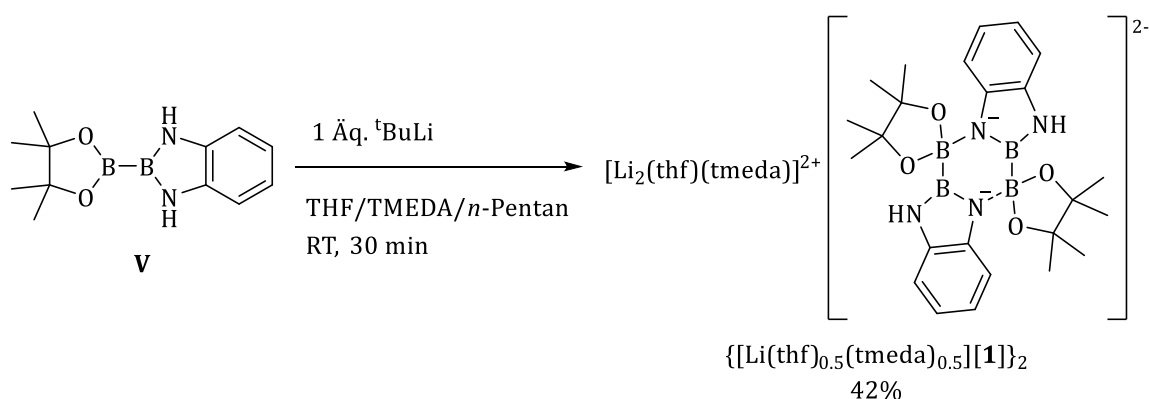


Abbildung 2-16: Ausschnitt der Elementarzelle von Verbindung  $\{[Li_3(thf)_3][8]\}_2 \cdot (THF)_{1.808}$ , koordinierte THF-Moleküle sind nicht, fehlgeordnete co-kristallisierte THF Moleküle im wireframe-Stil dargestellt.

Auch hier kommt es, ähnlich wie bei  $\{[Li_3(thf)_5][1 \cdot 2]\}_2$  zur Ausbildung von  $Li_2N_2$ -Rhomben, die die Hälften des übergeordneten Dimers miteinander verbinden. In diesem Fall liegt der Schwerpunkt der Rhomben jedoch nicht auf zweizähligen Drehachsen (orange markiert), sondern die zweizähligen Drehachsen überführen jeweils zwei Dimere ineinander. Wie schon in der Festkörperstruktur von  $\{[Li_3(thf)_5][1 \cdot 2]\}_2$  werden auch in der Elementarzelle von  $\{[Li_3(thf)_3][8]\}_2 \cdot (THF)_{1.808}$  zwei Ebenen über  $2_1$ -Schraubenachsen (orange mit Pfeil markiert) ineinander überführt.

In der Absicht, die dimere Struktur des einfach deprotonierten Produkts  $\{[Li(thf)_{2.5}][1]\}_2$  durch die Zugabe eines stärker koordinierenden Lösungsmittels aufzubrechen, wurde die Reaktion auch in einem Gemisch aus THF und TMEDA durchgeführt. Dies führte jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Die erhaltene Festkörperstruktur zeigt auch hier die Ausbildung von Dimeren, es wird das THF-TMEDA-Solvat  $\{[Li(thf)_{0.5}(tmada)_{0.5}][1]\}_2$  erhalten (Schema 2-5).



Schema 2-5: Synthese des einfach deprotonierten Derivats  $\{[Li(thf)_{0.5}(tmada)_{0.5}][1]\}_2$  in THF/TMEDA.

Farblose, prismenförmige, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  können direkt aus der Reaktionsmischung durch Überschichten mit *n*-Pentan bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen werden.  $\{[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  kristallisiert, wie auch  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{2.5}][\mathbf{1}]\}_2$ , im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$ . Dabei zeigt sich, dass das co-kristallisierende Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Struktur des Dianions hat (Abbildung 2-17, siehe auch Kapitel 2.2.4).

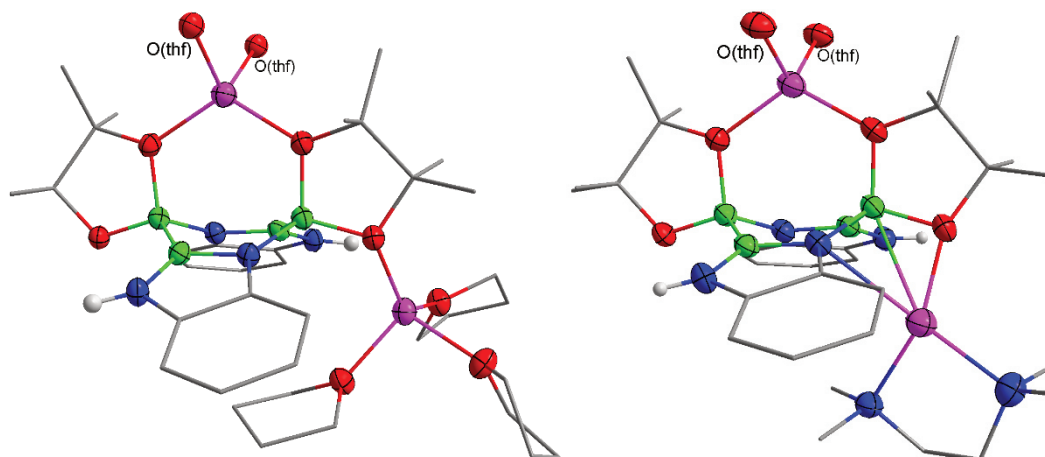
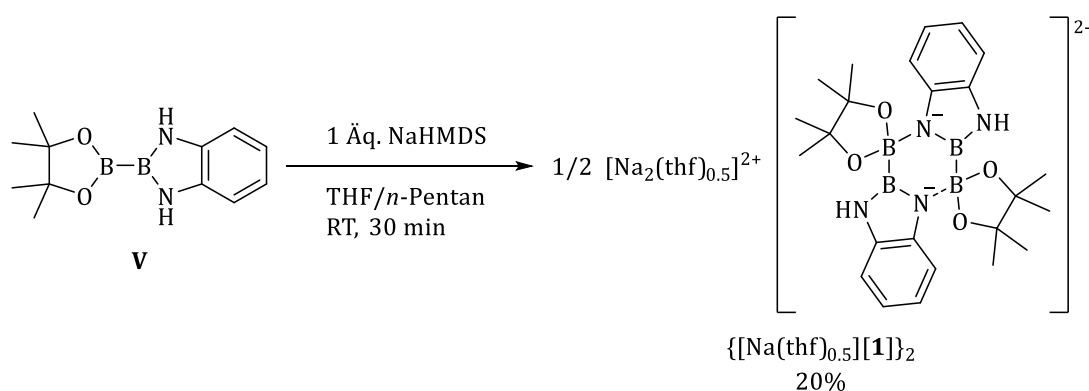


Abbildung 2-17: Vergleich der Festkörperstrukturen von  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{2.5}][\mathbf{1}]\}_2$  und  $\{[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$ .

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass es auch durch Verwendung von Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS) möglich ist, die einfach deprotonierte Spezies  $[\mathbf{1}]^-$  zu erhalten (Schema 2-6). Tatsächlich zeigt die erhaltene Festkörperstruktur auch hier die Ausbildung von Dimeren. Das Natriumsalz von  $[\mathbf{1}]^-$  kann als  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  isoliert werden.



Schema 2-6: Reaktion von pinB-Bdab (**V**) mit NaHMDS.

Auch  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  kann durch Überschichten der Reaktionsmischung in THF mit *n*-Pentan bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden (Abbildung 2-18). Das THF-Solvat  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$  kristallisiert im trigonalen Raumgruppentyp  $P3_121$  als farblose Prismen, die asymmetrische Einheit besteht aus zwei

über Natriumatome verbundenen Dimeren (Abbildung 2-18 links), drei dieser Dimere ( $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$ ) bilden die Einheitszelle. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 2-18 rechts nur eines der beiden Dimere abgebildet.

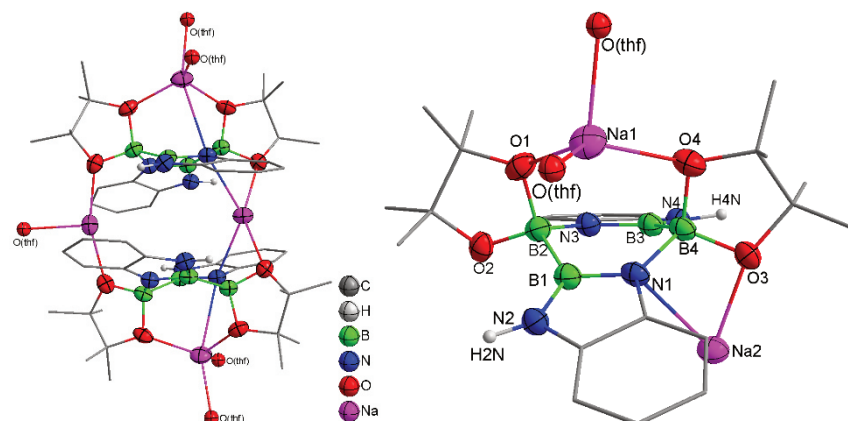


Abbildung 2-18: Festkörperstruktur von  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$  im Kristall;  $d(\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2)/\text{\AA}$ :  
 $B1-B2$  1.748(5),  $B3-B4$  1.750(5),  $B2-N3$  1.5544,  $B4-N1$  1.589(4);  
 $\angle(\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2)/^\circ$ :  $N3-B2-B1$  106.4(3),  $N1-B4-B3$  104.92.

Ein Blick in die Elementarzelle zeigt deutlich, wie jeweils drei Moleküle um die zwei- und dreizähligen Schraubenachsen angeordnet sind (Abbildung 2-19).

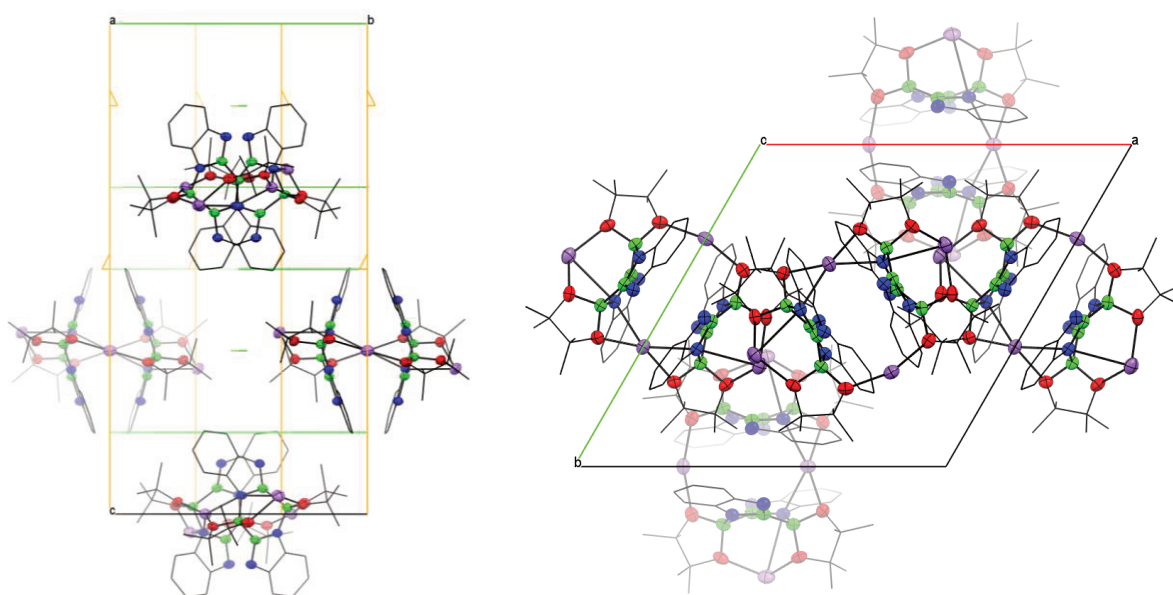


Abbildung 2-19: Ausschnitte der Elementarzelle von  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$ , Blick entlang der  $a$ -Achse (links) und  $c$ -Achse (rechts), grün:  $2_1$ -Schraubenachse, orange:  $3_1$ -Schraubenachsen.

Wird die Elementarzelle entlang der  $a$ -Achse betrachtet, können drei Ebenen erkannt werden, die durch die dreizählige Schraubenachse (orange markiert) erzeugt werden. Des Weiteren ist deutlich

erkennbar, wie je zwei Moleküle auf 2/3-*c*-Höhe durch die in grün markierte zweizählige Schraubenachse ineinander überführt werden. Ein Blick entlang der *c*-Achse zeigt, wie jeweils drei Formeleinheiten ( $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$ ) propellerförmig um die dreizählige Schraubenachse angeordnet sind, die Na<sup>+</sup>-Ionen liegen fast genau auf den dreizähligen Schraubenachsen.

### 2.2.3. Lithiumtetramethylpiperidid

Die Ergebnisse der Reaktion von pinB-Bdab (**V**) mit *tert*-Butyllithium zeigen, dass das *tert*-Butylanion nukleophil genug ist, um an das Lewis-acidere Boratom zu koordinieren. Unter den untersuchten Basen (vgl. Abbildung 2-6) ist *tert*-Butyllithium die stärkste und nur bei Verwendung dieser Base konnte eine zweifache Deprotonierung erhalten werden.<sup>[103,107]</sup> Da die *tert*-Butylgruppe eine zu hohe Nukleophilie aufweist, musste eine Base mit ähnlicher Basizität, aber geringerer Nukleophilie beziehungsweise größerem sterischen Anspruch gefunden werden. Lithiumtetramethylpiperidid (LTMP) besitzt ebenfalls eine hohe Basizität, aber eine deutlich niedrigere Nukleophilie.<sup>[108]</sup>

Auch die Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) mit LTMP wurde zunächst mittels *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 2-20).

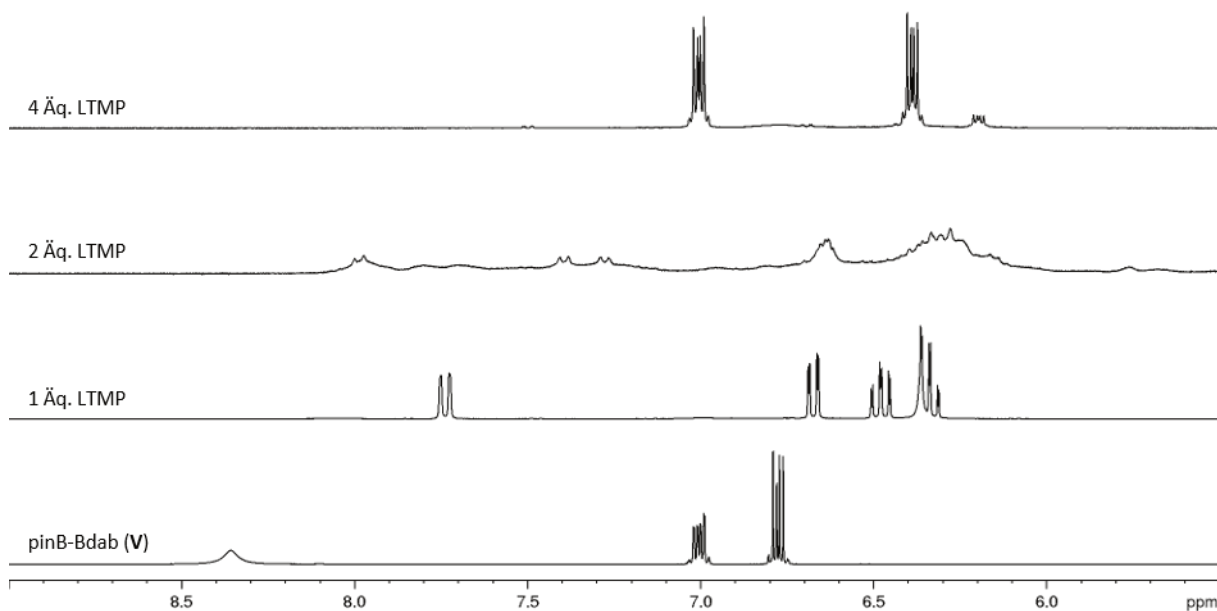
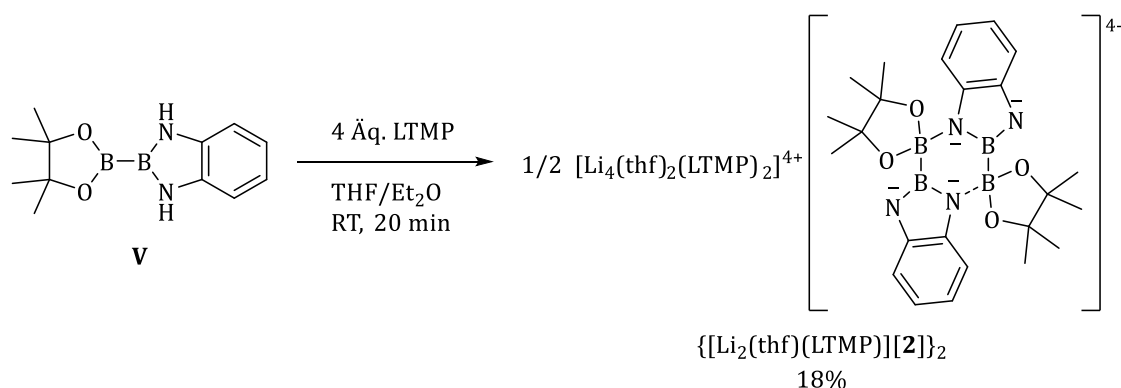


Abbildung 2-20: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zur Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) mit LTMP (THF-*d*<sub>8</sub>, RT, 300 MHz).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von pinB-Bdab (**V**) werden aufgrund der Symmetrie des Moleküls ein Singulett (N-H-Protonen,  $\delta = 8.4$  ppm) und zwei Multipletts (Phenylprotonen, bei  $\delta = 7.0, 6.8$  ppm) beo-

bachtet (vgl. Abbildung 2-11). Durch Zugabe eines Äquivalents LTMP kann wie schon bei der Verwendung von *tert*-Butyllithium die Entstehung einer einfach deprotonierten Spezies **[1]**<sup>-</sup> beobachtet werden. Zum einen zeigt das Spektrum nun vier einzelne Signale aufgrund der vier nun unterschiedlichen Phenylprotonen. Zum anderen kann das erhaltene Spektrum des NMR-Versuchs mit dem Spektrum des erhaltenen isolierten Feststoffs von  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{1}]\}_2$  verglichen werden. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents LTMP wird eine deutliche Verbreiterung der Signale beobachtet. Das lässt, wie auch schon bei *tert*-Butyllithium, darauf schließen, dass ein kompliziert zusammengesetztes Produktgemisch erhalten wurde. Wird ein deutlicher Überschuss LTMP zugegeben (vier Äquivalente), werden zwei scharfe Multipletts ( $\delta = 6.4, 7.0$  ppm) beobachtet. Das lässt darauf schließen, dass die Desymmetrisierung, die bei Zugabe eines Äquivalents Base beobachtet wird, nun wieder aufgehoben ist. Das heißt, dass in der erhaltenen Spezies wieder je zwei der vier Phenylprotonen äquivalent zueinander sind. Dies ist nur dann möglich, wenn entweder zwei N-H- oder keine N-H-Protonen in der erhaltenen Spezies vorhanden sind. Da aber kein breites Signal aufgrund von N-H-Protonen detektiert werden kann, kann davon ausgegangen werden, dass eine zweifache Deprotonierung zu  $[\text{Li}_2][\mathbf{2}]$  stattgefunden hat.

Da die einfach deprotonierte Spezies **[1]**<sup>-</sup> bereits umfassend charakterisiert wurde, sollte nun nur noch das zweifach deprotonierte pinB-Bdab<sup>2-</sup> (**[2]**<sup>2-</sup>) (vgl. Schema 2-2) isoliert werden. Es ist möglich, **[2]**<sup>2-</sup> als LTMP co-Kristallisat zu isolieren, auch hier sind THF-Moleküle an die Lithiumionen koordiniert, sodass sich die Zusammensetzung  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  ergibt (Schema 2-7).



Schema 2-7: Synthese der zweifach deprotonierten Spezies  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$ .

Farblose, prismenförmige Kristalle des THF-Solvats  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  können direkt aus dem Reaktionsgemisch in Diethylether/THF (1:1) gewonnen werden (Abbildung 2-21). Das zweifach deprotonierte pinB-Bdab Derivat  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp *C2/c*, mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle.



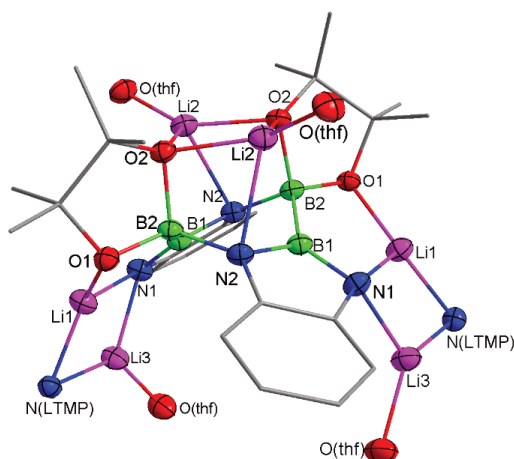


Abbildung 2-21: Festkörperstruktur von  $\{[Li_2(thf)_2(LTMP)][2]\}_2$  im Kristall;  $d(\{[Li_2(thf)_2(LTMP)][2]\}_2)/\text{\AA}$ :  
 $B1-B2$  1,755(2),  $B1-N1$  1,439(2),  $B2-N2$  1,554(2),  $B1-N2'$  1,470(2),  $\angle(\{[Li_2(thf)_2(LTMP)][2]\}_2)/^\circ$ :  
 $N2-B2-B1$  105,05(11),  $N2'-B1-B2$  118,38(12).

Auch für  $\{[Li_2(thf)_2(LTMP)][2]\}_2$  wird die Ausbildung von Dimeren unter Bildung eines  $B_4N_2$ -Ringes in der Festkörperstruktur beobachtet. In Kapitel 2.2.4 wird darauf im Detail eingegangen. Abbildung 2-22 zeigt die Elementarzelle von  $\{[Li_2(thf)_2(LTMP)][2]\}_2$ .

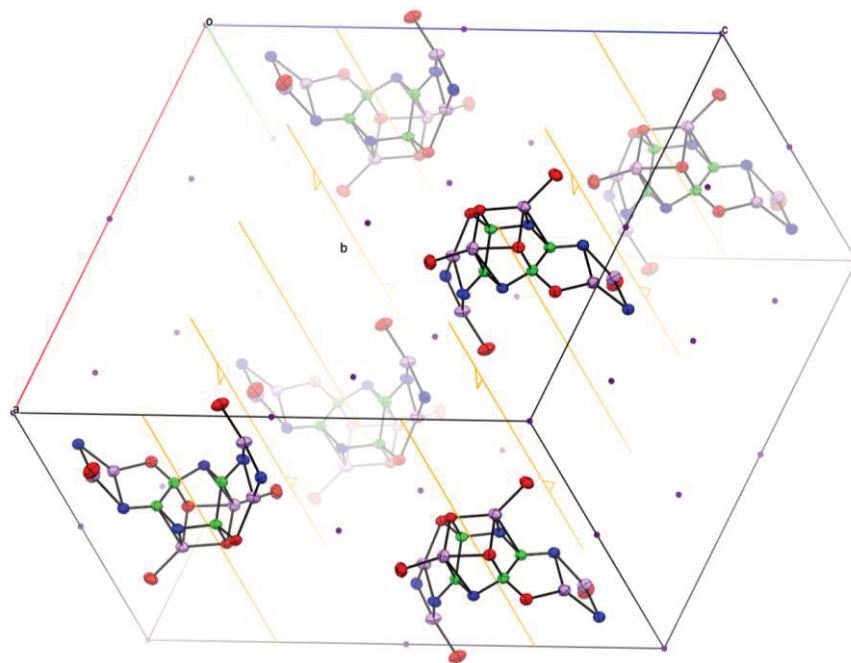


Abbildung 2-22: Ausschnitt der Elementarzelle von  $\{[Li_2(thf)_2(LTMP)][2]\}_2$ ,  
 orange: 2-Drehachsen und  $2_1$ -Schraubenachsen (mit Pfeil), violett: Inversionszentrum.

Das Zentrum der Dimere liegt auf den in  $C_2/c$  enthaltenen zweizähligen Drehachsen. Jeweils zwei Dimere werden durch die zweizählige Schraubenachsen ineinander überführt. In  $c$ -Richtung sind die einzelnen Formeleinheiten antiparallel angeordnet, hier werden jeweils zwei benachbarte Dimere durch Inversion ineinander überführt.



## 2.2.4. Struktureller Vergleich der deprotonierten Spezies

Auffallend ist, dass bei allen erhaltenen einfach, eineinhalbfach und zweifach deprotonierten Spezies –  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$ ,  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$ ,  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$ ,  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  – das gleiche Strukturmotiv zu beobachten ist. In allen Fällen kann die Ausbildung eines  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Sechsrings beobachtet werden. Tatsächlich ergibt sich, wenn alle fünf erhaltenen Strukturen übereinandergelegt werden, dass die Heteroatom-Fragmente nahezu identisch angeordnet sind (Abbildung 2-23).

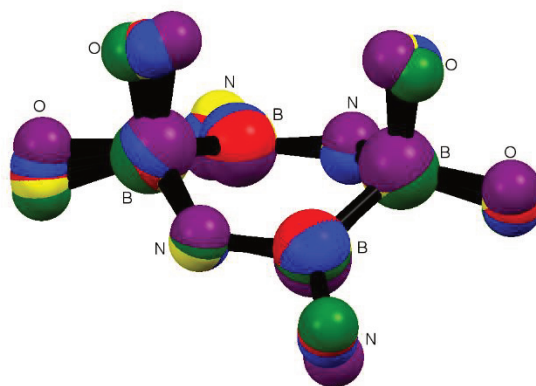
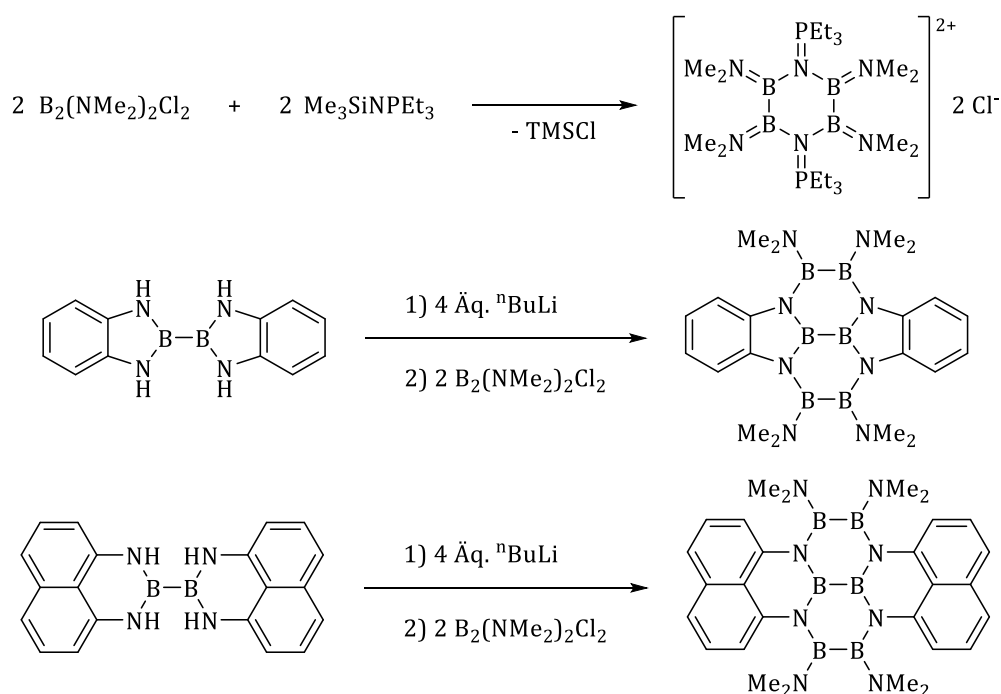


Abbildung 2-23: Übereinander gelegte anionischen Heteroatomfragmente der Verbindungen  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{2.5}][\mathbf{1}]\}_2$  (rot),  $\{[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  (gelb),  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$  (grün),  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  (blau) und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  (violett);.

Dies zeigt auf beeindruckende Weise, dass weder die Gegenionen noch das co-kristallisierte Lösungsmittel noch die Ladung des Sechsrings einen Einfluss auf dessen Struktur besitzen.

Es gibt bereits Literaturbeispiele, in denen solche  $\text{B}_2\text{N}_4$ -Ringe beschrieben werden.<sup>[109,110]</sup> Hierbei wurde jedoch auf  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  als Edukt zurückgegriffen (Schema 2-8). Zu bedenken ist aber, dass die Koordinationszahl der Boratome in diesen Literaturbeispielen eine andere ist. In diesen Beispielen sind jeweils drei Atome an ein Boratom gebunden. In den Strukturen von  $\{[\mathbf{1}]\}_2$ ,  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  gibt es hingegen jeweils zwei dreifach und zwei vierfach koordinierte Boratome. Dieser Unterschied hat einen Einfluss auf die später diskutierten Bindungslängen, sodass eine Vergleichbarkeit nur bedingt gegeben ist. Auffällig ist, dass in den beiden von XIE *et al.* beschriebenen Verbindungen (Schema 2-8 unten), zunächst auch eine Deprotonierung der Stammverbindungen  $\text{B}_2\text{dab}_2$  und  $\text{B}_2\text{dan}_2$  mithilfe von *n*-Butyllithium stattfindet.<sup>[109,110]</sup>


 Schema 2-8: Synthese der literaturbekannten Verbindungen mit  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Strukturmotiv.<sup>[109,110]</sup>

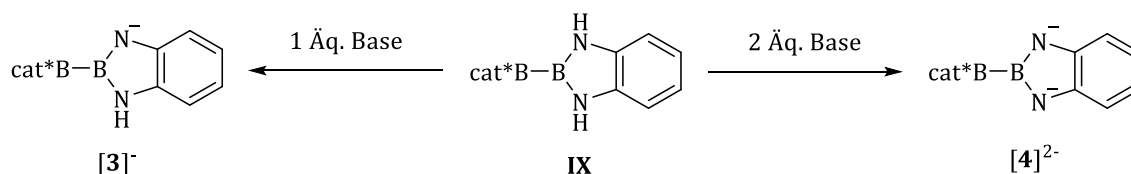
Strukturell unterscheiden sich diese Literaturbeispiele jedoch stark von den hier vorgestellten deprotonierten pinB-Bdab-Derivaten. Für alle einfach deprotonierten Spezies  $\{[\mathbf{1}]^-\}_2$ ,  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  wird eine sattelartige Anordnung beobachtet, wobei jeweils die pinakolgebundenen Boratome die oberen Spitzen bilden. Der von MÖHLEN *et al.* vorgestellte  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Ring bildet die für Cyclohexan bekannte Sesselkonformation aus, wobei die Stickstoffatome jeweils auf den nach oben und unten zeigenden Spitzen liegen.<sup>[109]</sup> Die von XIE *et al.* präsentierten Strukturen (Schema 2-8 unten) sind nahezu planar, was sich aus der Konjugation von Elektronendichte über das gesamte System ergibt, lediglich die äußeren beiden  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ -Einheiten sind aus sterischen Gründen aus der Ebene gedreht.<sup>[110]</sup>

Die in den Festkörperstrukturen von den Derivaten von  $\{[\mathbf{1}]^-\}_2$ ,  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  gefundenen Bor-Bor-Abstände sind alle deutlich länger als in vergleichbaren Diboran(4)-Verbindungen. In den Verbindungen  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**),  $\text{B}_2\text{dab}_2$  und pinB-Bdab (**V**) liegt die Bor-Bor-Bindungslänge im Bereich um 1.70 Å.<sup>[35,105,111]</sup> Die Verlängerung im Vergleich zu den Diboran(4)-Verbindungen ergibt sich aus der Ausbildung der  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Ringe, wodurch formal eine  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Bor-Bor-Bindung vorliegt. Für die drei Derivate von  $\{[\mathbf{1}]^-\}_2$ ,  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  werden Bindungslängen von 1.728(3) Å bis 1.755(2) Å erhalten, es wird also eine Verlängerung um etwa 0.03 Å bis 0.06 Å beobachtet. MARDER *et al.* haben eine Reihe von Lewis-Säure-Base-Addukten von  $\text{B}_2\text{pin}_2$  vorgestellt.<sup>[101,105]</sup> Auch für diese  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -hybridisierten Diboran(4)-Addukte wird von Bindungslängen von 1.73 Å bis 1.76 Å berichtet. Diese Beobachtung stimmt auch mit weiteren solchen, nicht auf  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**) basierenden Addukten überein.<sup>[112]</sup> Auch die in Schema 2-8 diskutierten Verbindungen zeigen ähnliche Bor-Bor-Bindungslängen.<sup>[109,110]</sup> Wobei in beiden Strukturen von XIE *et al.*

zwei deutlich kürzere Bindungen (1.611(4) Å und 1.710(3) Å) beobachtet werden, dies ist vermutlich auf die spezielle Form dieser BN-Polyzyklen zurückzuführen.<sup>[110]</sup>

### 2.3. Deprotonierung von cat\*B-Bdab (3)

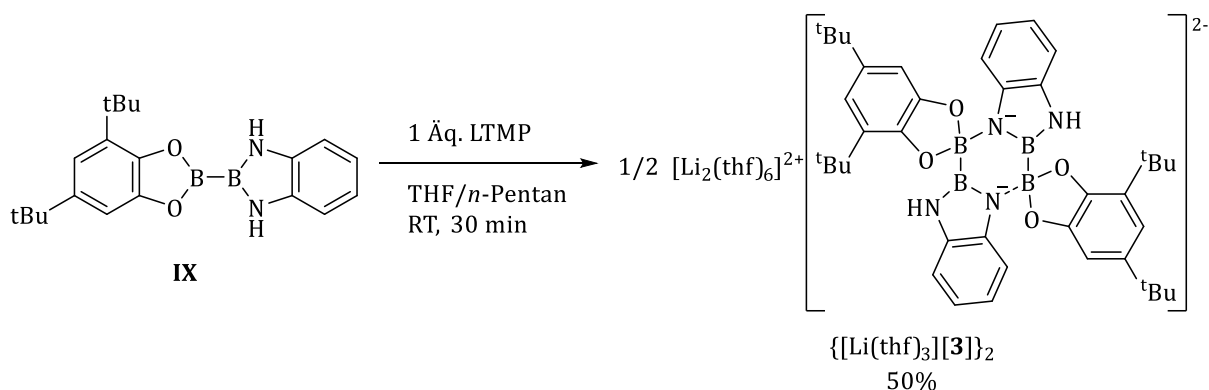
Neben der N-Funktionalisierung von pinB-Bdab (**V**) soll auch entsprechende Funktionalisierung von cat\*B-Bdab (**IX**) besser verstanden werden. In den Vorarbeiten der Arbeitsgruppe KLEEBERG war nur eine einfache N-Methylierung möglich (vgl. Schema 1-33).<sup>[99]</sup> Daher soll auch die Deprotonierung von **IX** untersucht werden (Schema 2-8).



Schema 2-9: Allgemeine Vorschrift, cat\*B-Bdab (**IX**) zu deprotonieren.

Da aus den Studien zur Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) hervorging, dass *tert*-Butyllithium und LTMP geeignete Basen für einen klaren Reaktionsverlauf sind, wurden auch diese zwei zur Deprotonierung von **IX** genutzt.

Es ist möglich, cat\*B-Bdab (**IX**) mithilfe von LTMP oder *tert*-Butyllithium einfach zu deprotonieren. Die erhaltene Festkörperstruktur zeigt, dass auch hier eine Dimerisierung der erhaltenen deprotonierten Spezies erfolgt, es wird das THF-Solvat  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{3}]\}_2$  gebildet.



Schema 2-10: Deprotonierung von **IX** unter Bildung von  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$ .

Die erhaltenen Einkristallstrukturen der Produkte der Deprotonierung sowohl mit *tert*-Butyllithium als auch mit LTMP zeigen, dass die eingesetzte Base keinen Einfluss auf die Struktur hat, in beiden Fällen wird  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  erhalten. Farblose, plättchenförmige Kristalle bilden sich in dem mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionsgemisch in THF bei  $-40^\circ\text{C}$ .  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Erneut wird die Bildung von  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Ringen beobachtet (Abbildung 2-24).

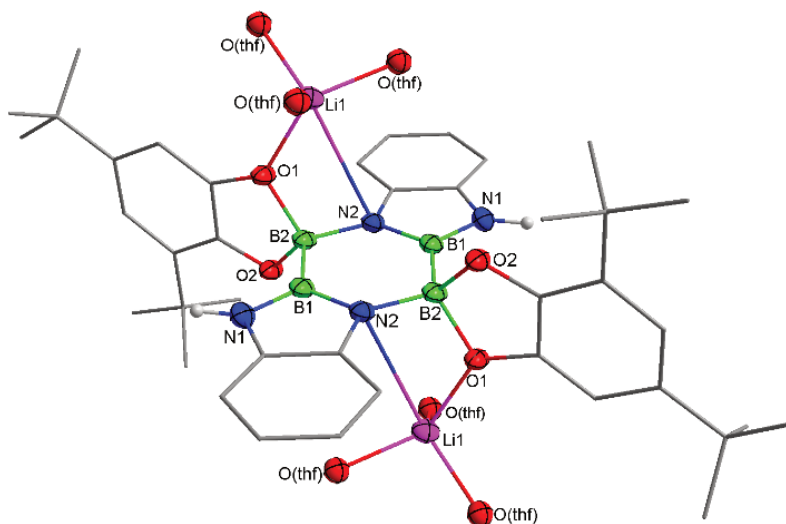


Abbildung 2-24: Festkörperstruktur von  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  im Kristall;  $d(\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2)/\text{\AA}$ : B1-B2 1.719(3), B2-N2' 1.516(2), N2-B2' 1.516(2),  $\angle(\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2)/^\circ$ : N2-B1-B2 125.76(14), N2'-B2-B1 109.91(13).

Beim Vergleich mit den Strukturen der Verbindungen  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$ ,  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$ ,  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$ ,  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  ergeben sich zwei deutliche Unterschiede. Zum einen ist die  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Einheit nahezu planar, auch die Arylringe der Diaminobenzoleinheiten liegen in dieser Ebene. Die beiden Diaryloxyeinheiten liegen nahezu rechtwinklig ( $89.94(8)^\circ$ ) zu dieser  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Ebene (Abbildung 2-25, links).

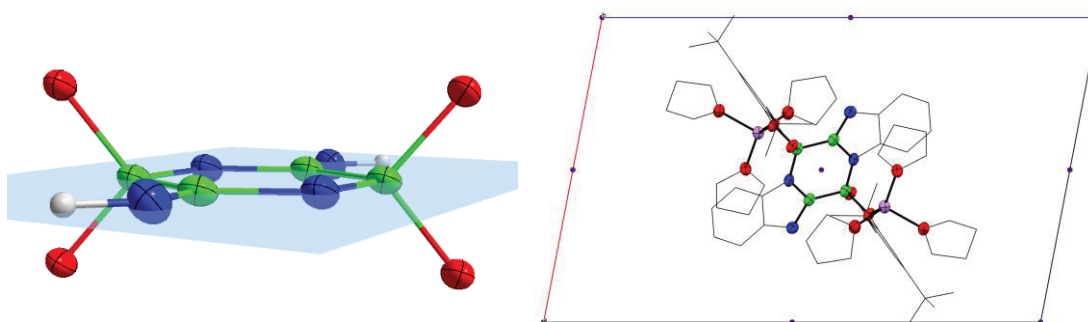


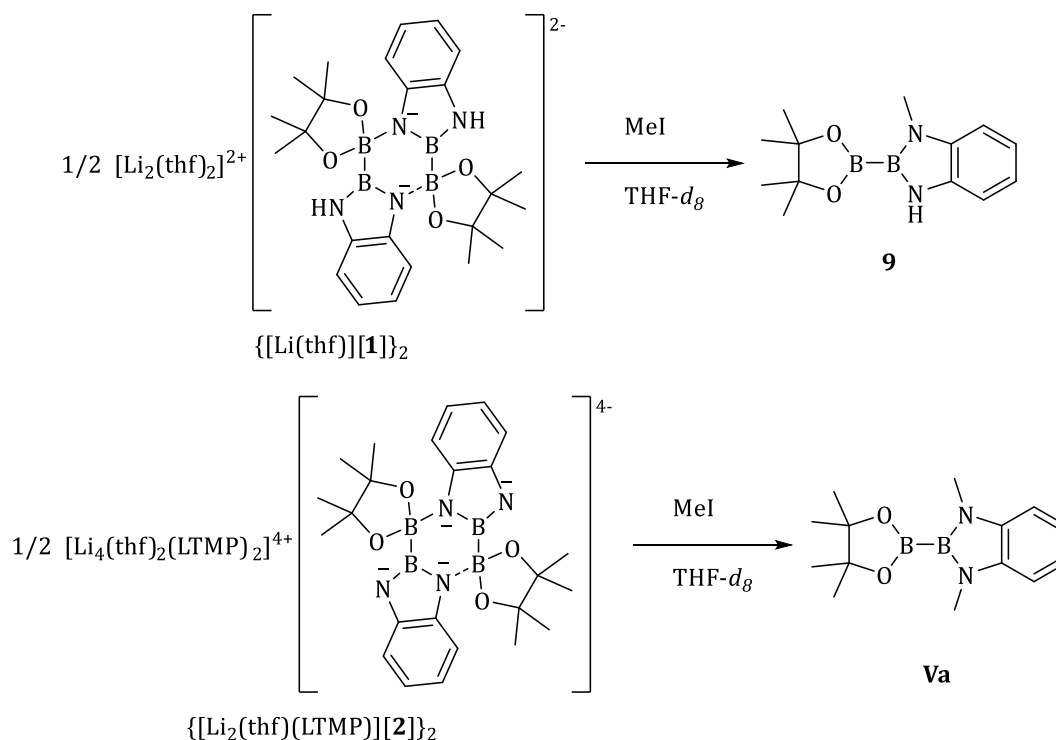
Abbildung 2-25: Ebene durch den  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Ring (links) und Blick in den Ausschnitt der Elementarzelle entlang der *b*-Achse mit Inversionszentren (violett) (rechts).

Außerdem liegt der Schwerpunkt des B<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Ringes auf einem Inversionszentrum, daraus ergibt sich, dass die asymmetrische Einheit nur eine Hälfte des Dimers beinhaltet (Abbildung 2-25, rechts).

Trotz mehrerer Versuche, cat\*B-Bdab (**IX**) zweifach zu deprotonieren, war dies nicht möglich. Selbst durch Einsetzen eines Überschusses an LTMP oder *tert*-Butyllithium konnte keine weitere Deprotonierung erreicht werden.

## 2.4. N-Methylierung deprotonierter Spezies

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) komplizierter ist als zunächst angenommen, sollten im Folgenden Untersuchungen zur Reaktivität der deprotonierten Spezies unternommen [1]<sup>-</sup>, [2]<sup>2-</sup> und [3]<sup>-</sup> werden. Da die methylierte Spezies pinB-Bdmab (**Va**) bereits bekannt ist, wurden die Untersuchungen mit Methyljodid als Elektrophil durchgeführt.<sup>[35]</sup> Ziel war es, ausgehend von dem einfach deprotonierten {[Li(thf)][1]}<sub>2</sub> eine einfach methylierte Verbindung (**9**), und ausgehend von dem zweifach deprotonierten {[Li<sub>2</sub>(thf)(LTMP)][2]}<sub>2</sub> das zweifach methylierte pinB-Bdmab (**Va**) zu generieren (Schema 2-11). Diese Reaktionen wurden zunächst mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



Schema 2-11: N-Methylierung der deprotonierten Spezies {[Li(thf)][1]}<sub>2</sub> und {[Li<sub>2</sub>(thf)(LTMP)][2]}<sub>2</sub> mit Methyljodid.

Als erstes soll die *N*-Methylierung von  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  untersucht werden. Abbildung 2-26 zeigt den aliphatischen Bereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Versuchs.

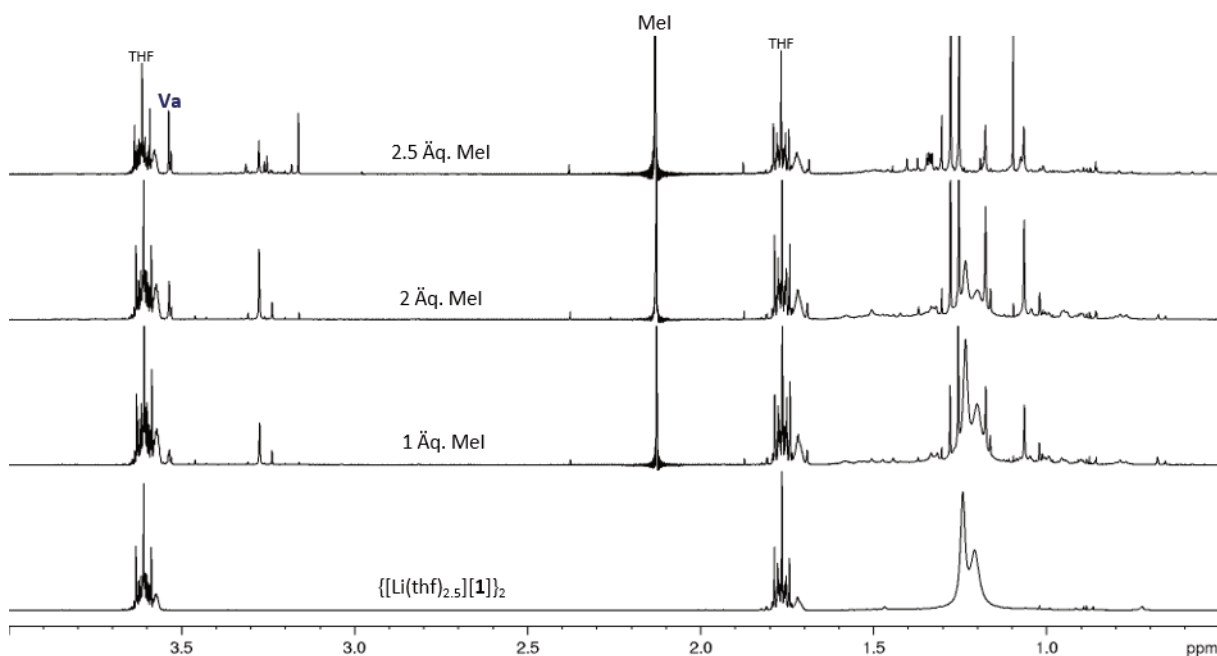


Abbildung 2-26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  mit Methyljodid (THF- $d_8$ , RT, 300 MHz).

Im Verlauf des Experiments wurden  $^1\text{H}$ -Spektren jeweils direkt nach Zugabe des Methyljodids aufgenommen, es wurden jeweils 0.5 Äquivalente hinzugefügt. Zur Vereinfachung sind nicht alle Schritte in Abbildung 2-26 angegeben. Zunächst ist zu erkennen, dass eine Reaktionszeit von etwa 15 Minuten (Anfertigen der Probe bis zur Messung) nicht ausreicht, damit sämtliches Methyljodid abreagiert. Dies ist an dem Signal bei  $\delta = 2.2$  ppm zu erkennen. Daraus lässt sich ableiten, dass die *N*-Methylierung nicht schnell stattfindet, sondern eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. In der Vorschrift zur Synthese von pinB-Bdmab (**Va**) wird für die *N*-Funktionalisierung tatsächlich auch eine Reaktionszeit von sechzehn Stunden angegeben.<sup>[35]</sup> Interessant ist der Bereich zwischen  $\delta = 3.1$  ppm und  $\delta = 3.6$  ppm. Schon nach der Zugabe eines Äquivalents Methyljodid werden hier neue Signale beobachtet. Es kann vermutet werden, dass eines der Signale von der gewünschten einfach methylierten Spezies pinB-Bmmab (**9**) erzeugt wird. Bereits nach Zugabe eines Äquivalents Methyljodid wird zusätzlich ein Singulett bei  $\delta = 3.54$  ppm beobachtet. Dies kann durch Vergleich mit einer authentischen Probe als das  $\text{N-CH}_3$ -Signal von pinB-Bdmab (**Va**) identifiziert werden. Das bedeutet, dass das einfach deprotonierte  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  basisch genug ist, gebildetes **9** zu deprotonieren, beziehungsweise, dass eine zweifach deprotonierte Spezies  $[\mathbf{2}]^{2-}$  im Gleichgewicht mit  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  vorliegt.

Im Falle der Reaktion von  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  mit Methyljodid kann erwartet werden, dass pinB-Bdmab (**Va**) erhalten wird. Auch diese Reaktion wurde mittels eines NMR-Experiments untersucht (Abbildung 2-27). In diesem Fall wurden zunächst jeweils nur 0.2 Äquivalente des Elektrophils

zu  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  gegeben, abgebildet ist zur Übersichtlichkeit nur eine Auswahl der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Außerdem wurde die Reaktionszeit bei diesem NMR-Experiment deutlich verlängert, der Reaktion wurden vier bis sechzehn Stunden Zeit gegeben.

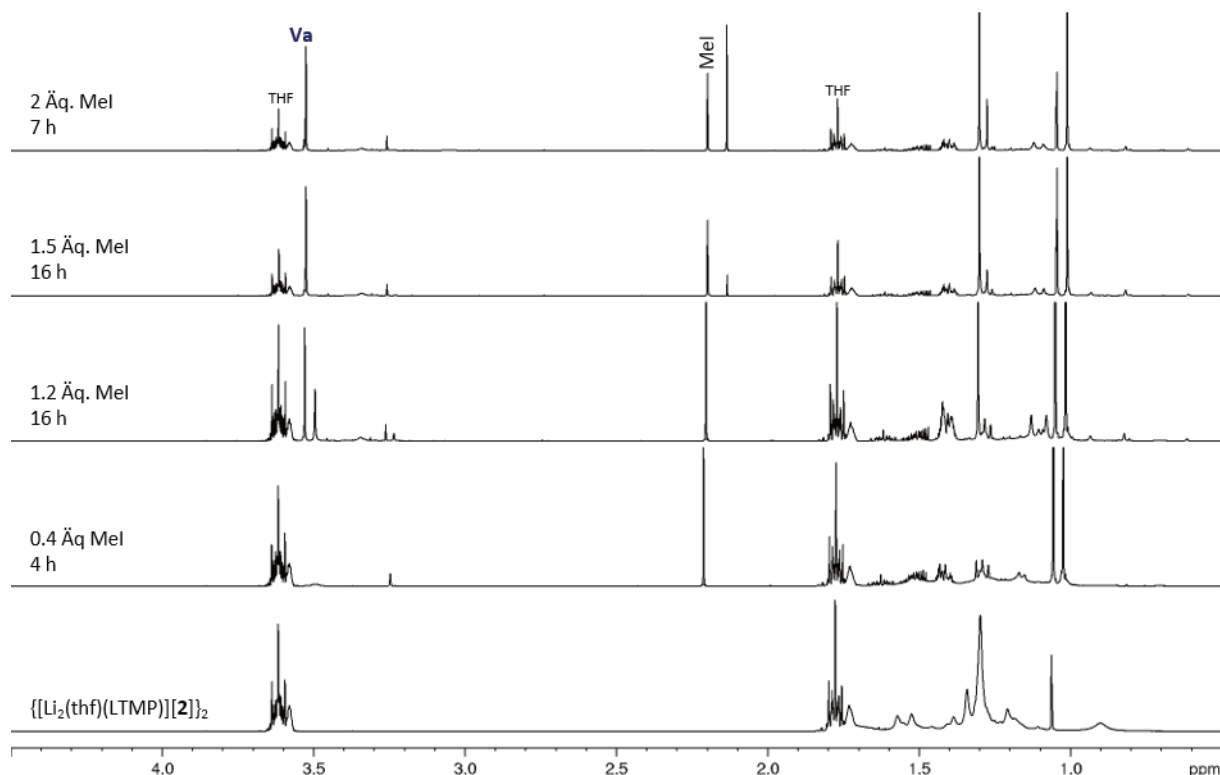


Abbildung 2-27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  mit Methyljodid ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 300 MHz).

Erneut zeigte sich, dass das Methyljodid nur langsam verbraucht wird. Würde eine vollständige Reaktion stattfinden, müssten die im Unterschuss zugesetzten 0.4 Äquivalente komplett verbraucht, das Signal bei  $\delta = 2.2$  ppm dürfte nicht mehr vorhanden sein. Auch in diesem Experiment können im Bereich von  $\delta = 3.1$  ppm bis  $\delta = 3.6$  ppm mehrere neue Signale beobachtet werden. Eine eindeutige Zuordnung ist aber nicht möglich. Bereits nach Zugabe von 1.2 Äquivalenten Methyljodid kann das  $\text{N-CH}_3$ -Signal von pinB-Bdmab (**Va**) beobachtet werden. **Va** ist am Ende des Experiments (zwei Äquivalente Methyljodid und sieben Stunden Reaktionszeit) auch das Hauptprodukt, wie es erwartet worden war.

In beiden Fällen – *N*-Methylierung von  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  und  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  – konnten entstandene Nebenprodukte nicht identifiziert werden. Dafür reichten die erhaltenen Daten nicht aus. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Reaktionen nicht sehr selektiv sind. Dies ist ein Hinweis darauf, wieso sich die Derivatisierung von pinB-Bdab (**V**) durch eine Folge aus Deprotonierung und Umsetzung mit einem Elektrophil als herausfordernd darstellt.

Zuletzt wurde auch die Reaktivität des 3,5-di-*tert*-butylsubstituierten Derivats  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  gegenüber Methyljodid in einem NMR-Versuch untersucht. Abbildung 2-28 zeigt eine Auswahl der aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

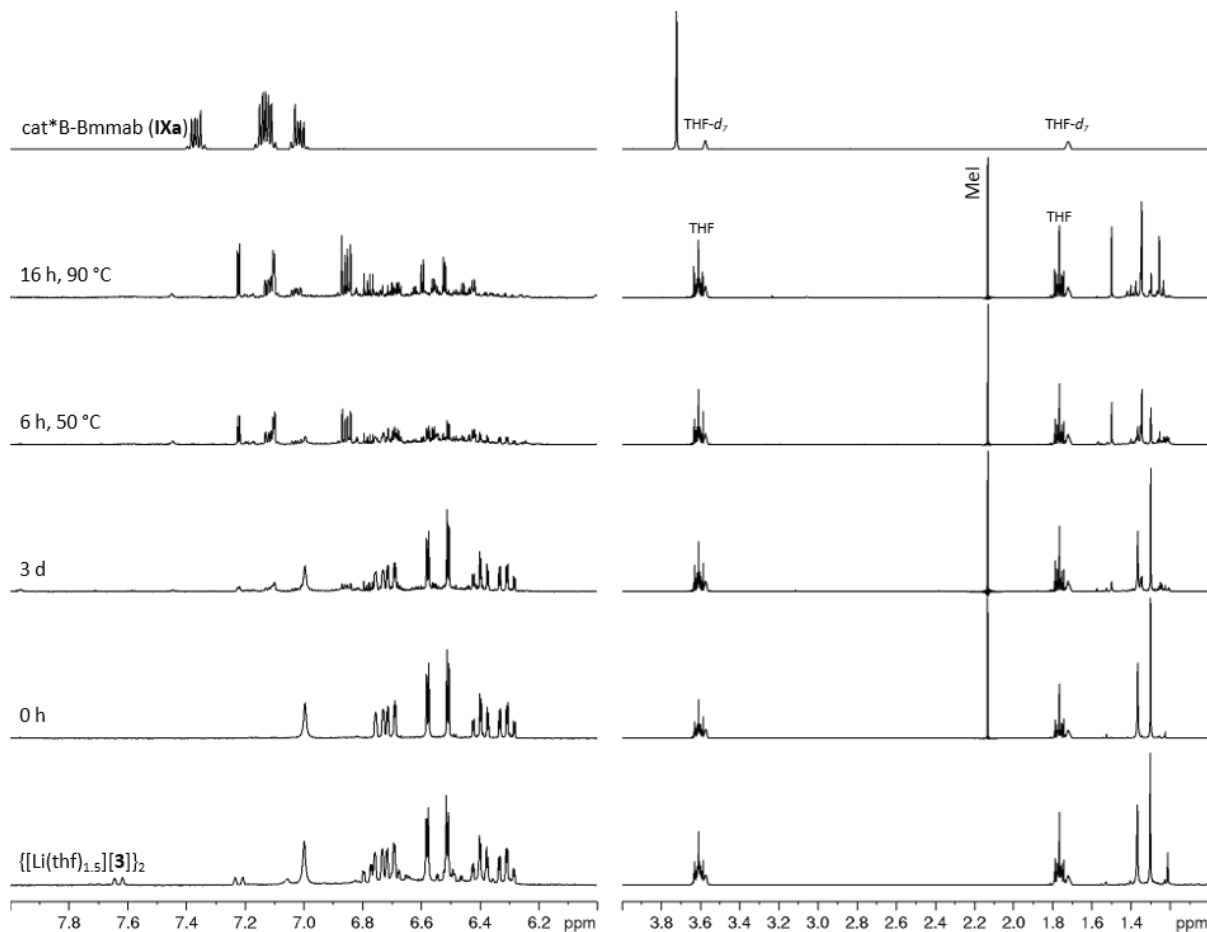


Abbildung 2-28:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  mit Methyljodid ( $\text{THF}-d_8$ , RT, 300 MHz).

In der Annahme, dass nur die Bildung von cat\*B-Bmmab (**IXa**) möglich ist, wurde direkt ein Äquivalent Methyljodid zu einer Lösung von  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  in  $\text{THF}-d_8$  gegeben. Auch nach drei Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur können nur sehr geringe Unterschiede im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkannt werden. Auch nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur und weiteren Stunden bei erhöhter Reaktionstemperatur wurden keine Signale gefunden, die cat\*B-Bmmab (**IXa**) zugeordnet werden können. Vor allem das Fehlen des Signals der N-Methylgruppe bei  $\delta = 3.72$  ppm belegt, dass unter den gewählten Bedingungen  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  nicht in **IXa** umgewandelt werden konnte. Nach sechzehn Stunden bei 90 °C Reaktionstemperatur können vier neue Signale – virt. d bei  $\delta = 7.22$  ppm, virt. t bei  $\delta = 7.12$  ppm, virt. d bei  $\delta = 7.10$  ppm, virt. dd bei  $\delta = 6.86$  ppm – identifiziert werden. Es konnte jedoch nicht bestimmt werden, welches Neben- oder Zerfallsprodukt diese Signale erzeugt.

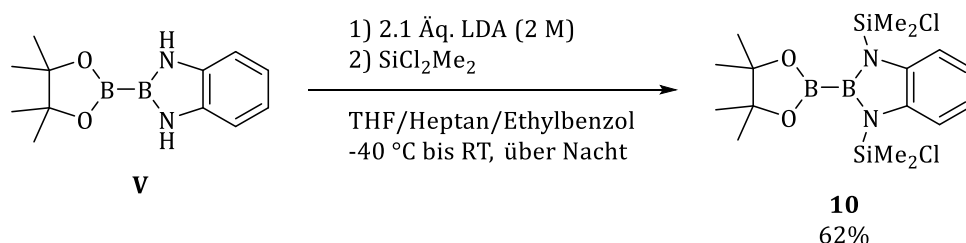


Aufgrund der erhaltenen Daten kann zusammengefasst werden, dass weder die Deprotonierung noch die *N*-Methylierung von pinB-Bdab (**Va**) so vorhersehbar ablaufen, wie ein allgemeines Reaktionsschema erwarten lässt. Zwar kann eine einfache Deprotonierung durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gezielt erreicht werden ( $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$ ,  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  und  $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$ ), aber die zweite Deprotonierung mit den bisher verwandten Basen (*tert*-Butyllithium und Lithiumdiisopropylamid) führt zur Ausbildung mehrerer Spezies, die nicht klar voneinander zu trennen sind. Von diesen verschiedenen Verbindungen konnten zwei ( $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]$ ) röntgenkristallographisch untersucht werden, weitere Daten konnten aber nicht gesammelt werden, sodass ein Vergleich mit *in situ* NMR-Spektren nicht möglich war. Dass durch Zugabe von Methyljodid zum einfach deprotonierten Derivat  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  auch pinB-Bdmab (**Va**) entsteht, zeigt, dass auch die *N*-Funktionalisierung keinem einfachen Schema folgt. Hier kann entweder eine Deprotonierung von intermediär entstandenem pinB-Bmmab (**9**) durch  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  vermutet werden, oder  $\{[\text{Li}(\text{thf})][\mathbf{1}]\}_2$  steht in Lösung im Gleichgewicht mit einer zweifach deprotonierten Spezies  $[\mathbf{2}]^{2-}$ . Auch die Deprotonierung von cat\*B-Bdmab (**Ixa**) und anschließende *N*-Funktionalisierung erwies sich als deutlich komplizierter als durch ein allgemeines Reaktionsschema erwartet.

## 2.5. Funktionalisierung von pinB-Bdab (**V**)

Dieses erste Kapitel der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich nicht nur mit der Untersuchung der Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**), es soll auch die weitere Funktionalisierung von **V** beleuchtet werden.

Durch Verwendung von Dichlordimethylsilan war es möglich, ein weiteres *N*-funktionalisiertes Diboran(4) der Reihe der pinB-Bd(R)ab Derivate **Va-d** hinzuzufügen (Schema 2-12). PinB-Bd(SiMe<sub>2</sub>Cl)ab (**10**) kann in guten Ausbeuten von 62% erhalten werden.



Schema 2-12: Synthese des Diborans(4) pinB-Bd(SiMe<sub>2</sub>Cl)ab (**10**).

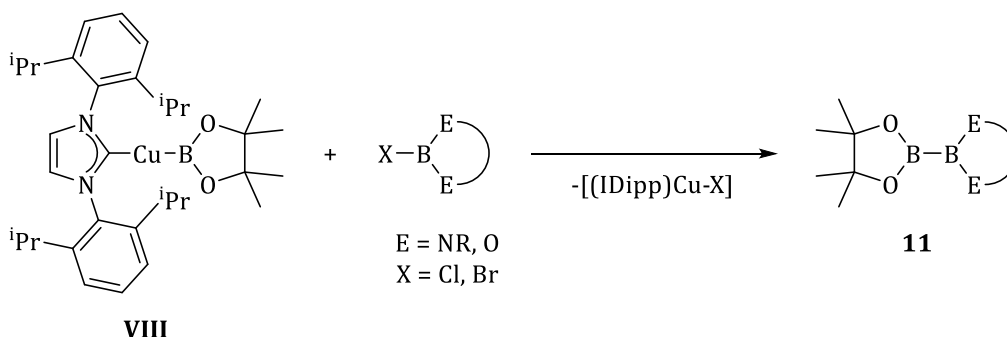
Alle weiteren Versuche zur N-Funktionalisierung pinB-Bdab (**V**) mithilfe von Elektrophilen gelangen nicht. Verwandt wurden Diiodethan, Dibromethan, Diiodmethan, Dibrommethan, 3-Brompropin, 1-Trimethylsilyl-3-brompropin, 2-Bromomethylpyridin Hydrobromid und 2-Methoxyethoxymethylchlorid. All diese Versuche wurden auch bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es wurde nicht nur *tert*-Butyllithium, sondern auch LDA als Base verwandt. Die Reaktionszeiten nach Zugabe des Elektrophils wurden von sechzehn Stunden bis zu drei Tagen variiert. Auch eine weitere Funktionalisierung des pinB-Bd(SiMe<sub>2</sub>Cl)ab (**10**) mit Phenyllithium, Kalium-*tert*-butoxid, Dimethylphosphanylmethylolithium, Pyridyllithium, Pyrazol, 2-Hydroxypyridin, Benzoylchlorid, 2-Methylsulfonatomethylpyridin und 2-Tosylsulfonatomethyl-6-methylpyridin erwies sich als unmöglich.

### 3. Kupfer(I)-vermittelte Bor-Bor-Kupplung zu unsymmetrischen Diboran(4)-Derivaten

#### 3.1. Synthese und Struktur

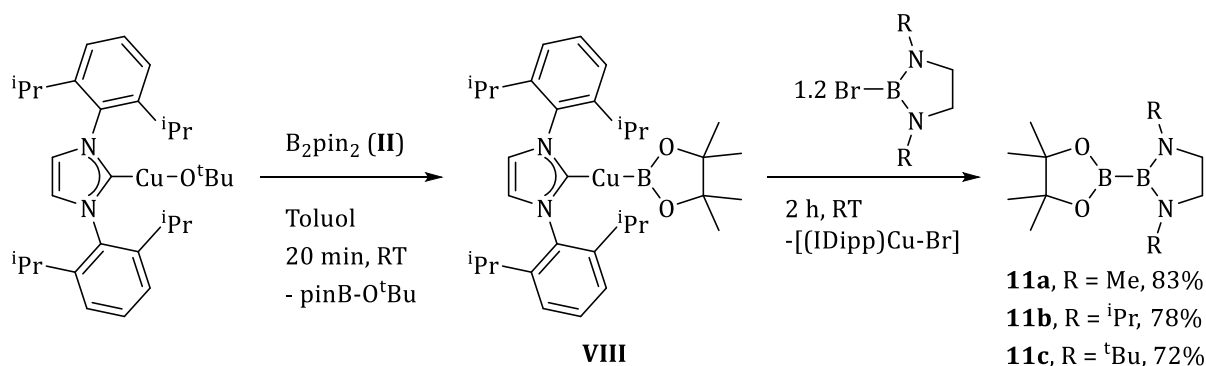
Diboran(4)-Verbindungen wurden hauptsächlich über drei Routen synthetisiert. Zum einen gibt es die von BROTHERTON *et al.* beschriebene reduktive Kupplung von Borhalogeniden mithilfe von Alkalimetallen. Beispielsweise kann  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**) durch die Kupplung von  $(NMe_2)_2B-Cl$  mithilfe von Natrium erzeugt werden (vgl. Schema 1-1).<sup>[16]</sup> BRAUNSCHWEIG *et al.* haben die Kupplung von Dialkoxymoranen unter Eliminierung von Diwasserstoff beschrieben (vgl. Schema 1-2).<sup>[20,21,113]</sup> Außerdem kann eine Vielzahl von Diboranen(4) ausgehend von  $B_2(NMe_2)_4$  (**I**) erhalten werden.<sup>[17]</sup> Die ersten zwei Methoden dienen jedoch nur der Synthese symmetrischer Diboran(4)-Derivate. Sollen aber unsymmetrische Diborane(4) erhalten werden, werden diese meist durch Desymmetrisierung symmetrischer Diborane(4), in der Regel ausgehend von  $B_2(NMe_2)_4$ , dargestellt, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben.<sup>[17]</sup>

Im Folgenden soll eine neue Synthesestrategie vorgestellt werden, bei der durch Reaktion von Bornukleophilen mit Borelektrophilen unsymmetrische Diboran(4)-Verbindungen aufgebaut werden.<sup>[100]</sup> Es ist bekannt, dass der nukleophile Charakter von Boratomen durch Koordination an ein Metallzentrum gesteigert wird.<sup>[17]</sup> Vor allem für Kupfer(I)-Borylkomplexe wird von einem besonders hohen nukleophilen Charakter berichtet.<sup>[114]</sup> 2005 beschrieb die Gruppe um SADIGHI die Synthese von  $[(IDipp)Cu-Bpin]$  (**VIII**) ausgehend von  $[(IDipp)Cu-O^tBu]$ <sup>[115-117]</sup> und  $B_2pin_2$  (**II**).<sup>[70]</sup> Als Borelektrophile können beispielsweise diamino- oder dialkoxysubstituierte Borylhalogenide dienen. Ausgehend von  $[(IDipp)Cu-Bpin]$  (**VIII**) und diesen Borelektrophilen können dialkoxydiamino- und auch tetraalkoxysubstituierte Diborane(4) erhalten werden (Schema 3-1).<sup>[100]</sup>



Schema 3-1: Allgemeine Synthese neuer pinB-B(ER)<sub>2</sub> Derivate.<sup>[100]</sup>

Zur Synthese von unsymmetrischen Diboranen(4) wird [(IDipp)Cu-Bpin] (**VIII**) *in situ* hergestellt und mit dem entsprechenden Elektrophil zur Reaktion gebracht. Mit diesem Protokoll war es bereits möglich, drei verschiedene pinakolbasierte Dialkoxydiaminodiborane(4) der Art pinB-B(R)En (**11a-c**, (R)En = (N(R)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) zu synthetisieren.<sup>[100]</sup>

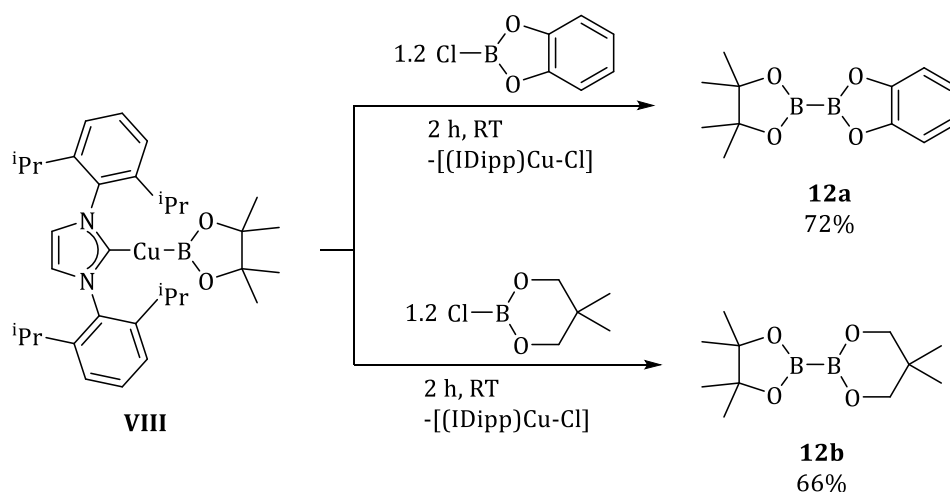


Schema 3-2: Synthese von pinB-B(R)En-Derivaten.<sup>[100]</sup>

Hierbei lässt sich der sterische Anspruch des Substituenten R immer weiter erhöhen, von Methyl- bis hin zu *tert*-Butylgruppen. Dies ist vor allem in Hinblick auf die Steuerung der koordinationschemischen Eigenschaften in mögliche Metallborylkomplexe relevant.

Vor dem Hintergrund dieser Fragestellung sollten weitere pinB-B(R)En-Derivate **11** durch Kupplung mit den Elektrophilen PhEnB-Br, MesEnB-Br und DippEnB-Br (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl) synthetisiert werden. Zunächst wurde die Synthese von pinB-B(Ph)En (**11d**) durch Kupplung mit PhEnB-Br<sup>[118,119]</sup> als Borelektrophil per *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht. Dieser NMR-Versuch zeigte, dass **11d** gebildet wird. Hingegen findet keine Reaktion zwischen [(IDipp)Cu-Bpin] (**VIII**) und MesEnB-Br<sup>[118,119]</sup> statt. Bei der präparativen Umsetzung von [(IDipp)Cu-Bpin] (**VIII**) mit PhEnB-Br entstanden jedoch viele nicht identifizierbare Nebenprodukte, die nicht durch Umkristallisieren abgetrennt werden konnten. Bei dem Versuch, das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O unter normalen Bedingungen) zu reinigen, wurde jedoch nur *N,N'*-Diphenylethylendiamin erhalten.

Ein anderes Gebiet innerhalb der Kupfer(I)-vermittelten Bor-Bor-Bindungsknüpfung ist die Synthese von unsymmetrischen pinakolbasierten Tetraalkoxydiboranen(4) **12**. Dazu wurden zunächst Catechylborylchlorid (catB-Cl)<sup>[120]</sup> und Neopentylglycoylborylchlorid (neopB-Cl)<sup>[121,122]</sup> als Borelektrophile dargestellt. Daraus wurden nachfolgend mittels Kupfer(I)-vermittelter Bor-Bor-Kupplung die entsprechenden Tetraalkoxydiborane pinB-Bcat (**12a**) und pinB-Bneop (**12b**) synthetisiert (Schema 3-3).



Schema 3-3: Synthese der Tetraalkoxydiborane **12a** und **12b**.

Die Verbindungen **12a** und **12b** können als Kristalle bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Lösungen der isolierten Feststoffe in *n*-Pentan gewonnen werden (Abbildung 3-1). **12a** und **12b** kristallisieren im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/c$ , mit vier (**12a**) beziehungsweise acht (**12b**) Molekülen in der Elementarzelle.

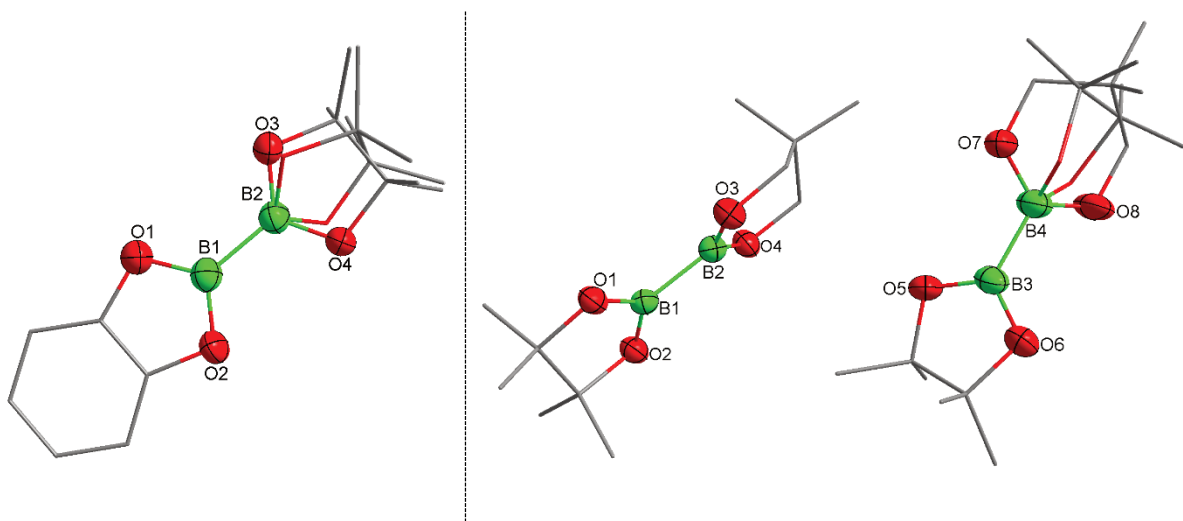


Abbildung 3-1: Molekülstrukturen von pinB-Bcat (**12a**, links) und pinB-Bneop (**12b**, rechts);  $d(\mathbf{12a})/\text{\AA}$ : B1-B2 1.695(3),  $\angle(\mathbf{12a})/^{\circ}$ : O1-B1-B2 125.8(2), B1-B2-O3 124.6(2);  $d(\mathbf{12b})/\text{\AA}$ : B1-B2 1.713(3), B3-B4 1.717(3),  $\angle(\mathbf{12b})/^{\circ}$ : O1-B1-B2 122.3(2), B1-B2-O3 117.6(2), O5-B3-B4 123.0(2), B3-B4-O7 118.7(2).

Im Falle des pinB-Bcat (**12a**) kann in der Molekülstruktur eine Fehlordnung der pin-Einheit beobachtet werden (vgl., Abbildung 3-1 links). Der Besetzungsfaktor der Hauptkomponente wurde zu etwa 52% verfeinert, was zeigt, dass es nahezu keine Vorzugsorientierung gibt. Diese Fehlordnung wird sowohl in organischen Verbindungen als auch in Borylkomplexen häufig beobachtet, da die Rotation um die E-B-Bindung nur wenig gehindert ist.<sup>[123,124–128]</sup>

Bei pinB-Bneop (**12b**) wird hingegen keine Fehlordnung beobachtet, sondern es kann co-kristallisiertes B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) gefunden werden, es liegt also **12b·II<sub>x</sub>** vor (vgl. Abbildung 3-1 rechts). Das co-kristallisierte B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) kann auch mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gefunden werden, Abbildung 3-8 zeigt den aliphatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des isolierten Feststoffes **12b·II<sub>x</sub>**. Aufgrund der erhaltenen Integrale kann der Anteil an co-kristallisiertem B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) in dem isolierten Feststoff bestimmt werden. Der Wert liegt bei etwa 5%, in der isolierten Probe liegt also **12b·II<sub>0.05</sub>** vor.

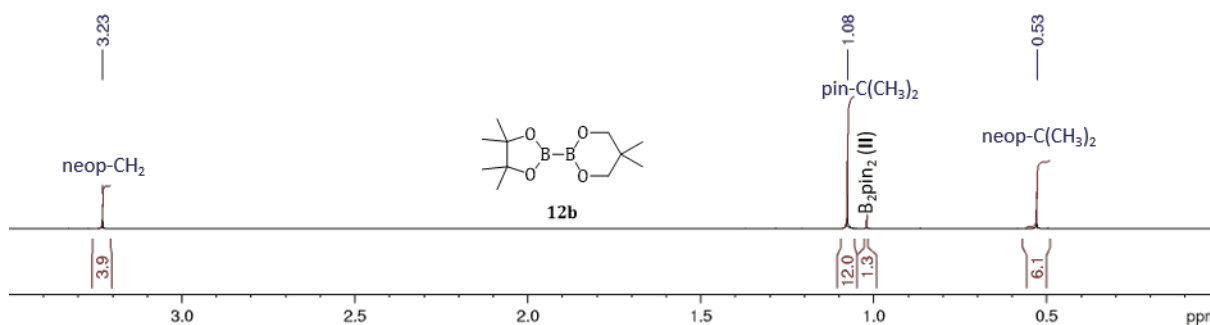


Abbildung 3-2: Aliphatischer Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **12b·II<sub>0.05</sub>** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT, 300 MHz).

Die Gegenwart von B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) kann durch zwei verschiedene Theorien erklärt werden. Zum einen ist es natürlich möglich, dass während der Reaktionsführung die Stöchiometrie nicht gestimmt hat, also mehr B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) eingesetzt wurde als benötigt. Eine Anpassung der Stöchiometrie, es wurden also 1.1 Äquivalente [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] und ein Äquivalent B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) verwandt, führte jedoch nicht dazu, dass nicht das co-Kristallisat **12b·II<sub>x</sub>** gebildet wird. Eine zweite Erklärung liegt in dem Zerfall des NHC-Kupfer-Borylkomplexes, dieser ist licht- und temperaturempfindlich.<sup>[71]</sup> Zum Beispiel sollten NMR-Daten möglichst bei tiefen Temperaturen gesammelt werden, da ansonsten bereits Zerfallsprodukte in den Spektren zu beobachten sind.<sup>[71]</sup> Durch den Zerfall des Komplexes entsteht zuletzt der freie NHC-Ligand und elementares Kupfer, B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) wird zurückerhalten.<sup>[71]</sup> Es gelang, das co-kristallisierte B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) aus dem Produktgemisch durch eine säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O = 10:1) zu entfernen. Das ging jedoch mit einem starken Produktverlust einher, nach der Aufreinigung lag die Ausbeute bei nur noch 12%.

Es sollte nun gezeigt werden, ob B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) gezielt in die Molekülstruktur eingebaut werden kann. Dafür wurde das Produktgemisch mit bestimmten Mengen B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) in *n*-Pentan gemischt und anschließend bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. In Tabelle 3-1 sind die erhaltenen Zusammensetzungen aufgezeigt.

Tabelle 3-1: Studie zur co-Kristallisation von **12b-II<sub>x</sub>** und B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**).

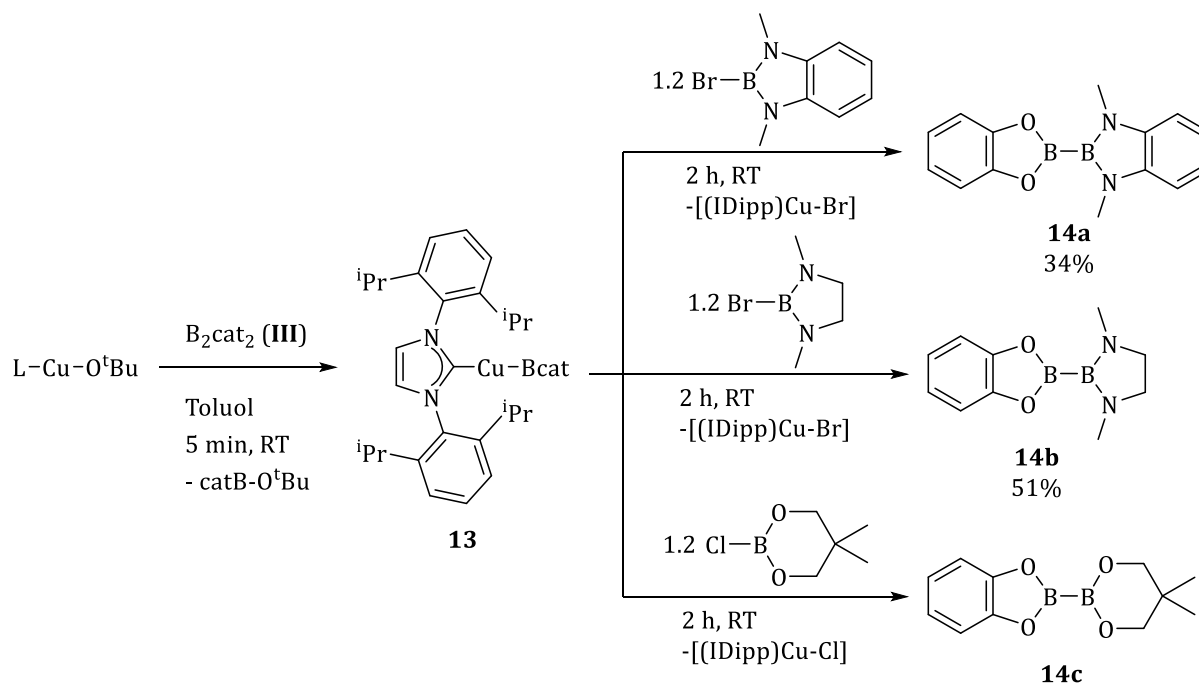
	nach Säulenchromatographie	Produktgemisch nach Synthese	nach Zugabe von B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub>		
Verhältnis <b>12b-II<sub>x</sub></b> zu B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub> ( <b>II</b> )			4:1	2:1	1:1
Anteil B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub> ( <b>II</b> ) im Einkristall	0%	8%	13%	20%	22%

Es ist deutlich zu erkennen, dass B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) nicht in demselben Maße in dem vermessenen Einkristall eingebaut ist, wie es zugesetzt wurde. Trotzdem ist eine deutliche Steigerung von 8% auf 22% zu verzeichnen.

Erstaunlich ist weiterhin, dass bei allen gemessenen Strukturen jeweils nur eins der zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit die co-Kristallisation von B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) zeigt. In der asymmetrischen Einheit befindet sich immer ein Molekül reines pinB-Bneop, bei dem sich auch die geometrischen Parameter nur wenig verändern. Beispielsweise variiert die Bor-Bor-Bindungslänge nur von 1.701(4) Å bis 1.714(3) Å, der Winkel zwischen den zwei BO<sub>2</sub>-Ebenen liegt zwischen 13.6(1)° bis 20.2(8)°. Im Falle des fehlgeordneten Moleküls in der asymmetrischen Einheit sind die geometrischen Parameter deutlich verändert. Die Bor-Bor-Bindungslänge liegt zwischen 1.717(3) Å und 1.725(5) Å, der Winkel zwischen den BO<sub>2</sub>-Ebenen variiert von 40.4(3)° bis 43.8(2)°. Hierbei ist aber zu beachten, dass die Beschreibung der Molekülstruktur durch die Fehlordnung mit Bedacht betrachtet werden muss, die angegebenen Standardabweichungen also deutlich unterschätzt sind. Dennoch ist gerade der Unterschied im Torsionswinkel sehr markant. Dabei stellt sich nun die Frage, ob diese stärkere Verdrehung der beiden Boryleinheiten zueinander die co-Kristallisation von B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) ermöglicht, oder aber das vorhandene B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) diese Verdrehung verursacht. Nichtsdestotrotz indiziert der Unterschied in den Winkeln zwischen den BO<sub>2</sub>-Ebenen eine niedrige Rotationsbarriere der Bor-Bor-Bindung. Auch für die co-kristallisierten B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) Moleküle ergeben sich Unterschiede in den geometrischen Parametern, wobei auch diese aufgrund der geringen Besetzung mit Vorsicht behandelt werden müssen. Die Bor-Bor-Bindungslänge liegt zwischen 1.717(3) Å und 1.725(5) Å, ist also etwas länger als in reinem B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) (1.696(5) Å, 1.707(5) Å).<sup>[129]</sup> Diese geringfügige Verlängerung der Bindung ist klar der co-Kristallisation mit pinB-Bneop (**12b**) zuzuschreiben. Der Torsionswinkel des eingebauten B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) liegt zwischen 77.8(9)° und 89.6(5)°, also deutlich höher als reinem **II** (1.8(6)–34.5(7)°).<sup>[129]</sup> Auch das kann der co-Kristallisation mit pinB-Bneop (**12b**) zugeschrieben werden. Des Weiteren zeigt diese deutliche Abweichung erneut die geringe Rotationsbarriere um die Bor-Bor-Bindung.

B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) ist neben B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) eines der am häufigsten verwandten Diboran(4)-Verbindungen in der katalytischen Borylierung. Die Boratome besitzen hier eine höhere Lewis-Acidität beziehungsweise eine geringere Elektronendichte, wodurch Bcat-Einheiten deutlich reaktiver sind. Daher lag es nahe, die beschriebene Kupfer(I)-vermittelte Kupplungsreaktion auch mit diesem Diboran(4) als

Startmaterial zu untersuchen. Daraus ergibt sich ein drittes Feld, das der catecholbasierten unsymmetrischen Diborane(4) **16**. Dafür wird zunächst in situ  $[(\text{IDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**13**) erzeugt. Für eine einfache Vergleichbarkeit mit den bereits beschriebenen pinakolbasierten Diboranen(4) **11a** und **Va** sollen die diaminodialkoxysubstituierten Diborane(4) catB-BMeEn (**14a**) und catB-Bdmab (**14b**) dargestellt werden (Schema 3-4 oben und Mitte). Für die Synthese eines weiteren Tetraalkoxydiborans(4) wurde zusätzlich die Reaktion mit neopB-Cl zum Diboran(4) catB-Bneop (**14c**) untersucht (Schema 3-4 unten). Da die Synthese der pinakolbasierten Diborane(4) bis auf pinB-BPhEn (**13d**) in allen Fällen erfolgreich war, wurden keine vorlagerten NMR-Versuche durchgeführt.



Schema 3-4: Synthese der Diborane(4) **14a**, **14b** und **14c** über in situ erzeugtes  $[(\text{IDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**13**).

Im Folgenden soll auf die Diborane(4) **14a** bis **14c** genauer eingegangen werden. Farblose, blockförmige Kristalle von catB-Bdmab (**14a**) können aus einer Lösung des isolierten Feststoffes Toluol bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden (Abbildung 3-3). **14a** kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Einheitszelle.



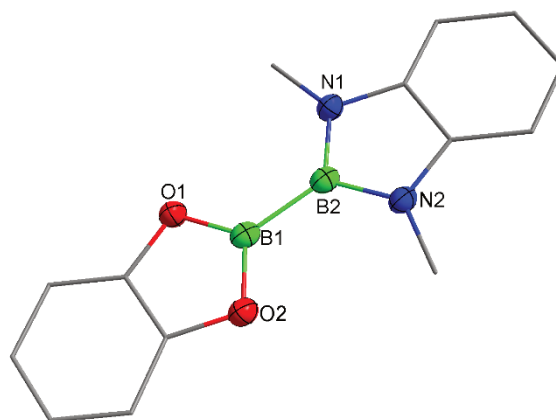


Abbildung 3-3: Molekülstruktur von catB-Bdmab (**14a**);  $d(\mathbf{14a})/\text{\AA}$ : B1-B2 1.687(2),  $\angle(\mathbf{14a})/^\circ$ : O1-B1-B2 125.64(11), B1-B2-N2 126.29(11).

Auf den ersten Blick erscheinen die beiden Einheiten von catB-Bdmab (**14a**) co-planar. Tatsächlich beträgt der Winkel zwischen den beiden Ebenen ( $\text{C}_2\text{O}_2\text{B1}$ ) und ( $\text{C}_2\text{N}_2\text{B2}$ )  $1.37(4)^\circ$ . Die Abweichung von der Planarität – zumindest im Festkörper – ist also gering. Dies kann zum einen durch die bereits erwähnte geringe Rotationsbarriere der Bor-Bor-Bindung erklärt werden. In der Elementarzelle zeigt sich zum anderen, dass sich die Moleküle im Festkörper in zwei Richtungen anordnen. Entlang dieser Reihen sind die Moleküle antiparallel zueinander ausgerichtet (Abbildung 3-4 links). Innerhalb des Kristalls wird ein sogenanntes Fischgrätmuster ausgebildet (Abbildung 3-4 rechts). Dieses ist vor allem für konjugierte  $\pi$ -Systeme bekannt.<sup>[130]</sup> Die Moleküle sind nicht rechtwinklig zueinander angeordnet. In Abbildung 3-4 rechts sind hellblaue Ebenen durch zwei Moleküle gelegt. Der Winkel  $\alpha$  zwischen diesen beiden Ebenen beträgt  $77.733(8)^\circ$ . Durch diese Anordnung liegt jeweils ein elektronenreicher Phenylring über einem elektronenarmen Boratom. Diese Wechselwirkung ist dann besonders günstig, wenn die Moleküle parallel zueinander ausgerichtet sind. Dies ist eine weitere Erklärung dafür, dass die beiden Boryleinheiten nahezu co-planar angeordnet sind.

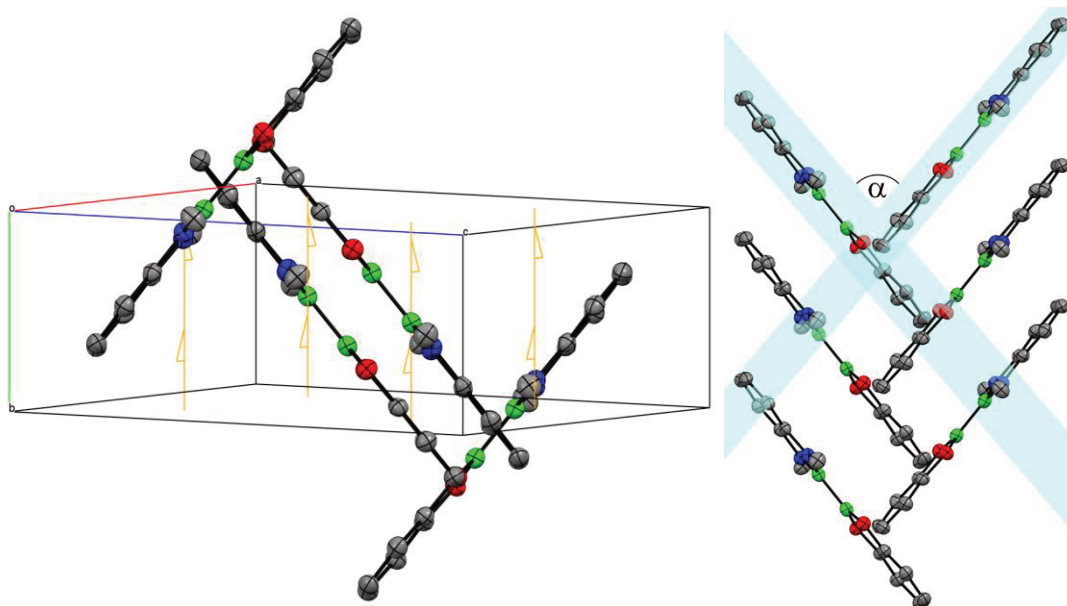


Abbildung 3-4: Ausschnitt der Elementarzelle von **14a**; links: antiparallele Ausrichtung der Moleküle, orange: 21-Schraubenachsen; rechts: herringbone Muster im Festkörper.

Im Falle des catB-Bdmab (**14a**) liegt die erzielte Ausbeute bei nur 34%. Diese liegt deutlich unter den Ausbeuten der anderen synthetisierten Diboran(4)-Verbindungen (**12a**, **12b** und **14b**). Außerdem kann im erhaltenen Feststoff  $B_2cat_2$  (**III**) nachgewiesen werden (Abbildung 3-5).

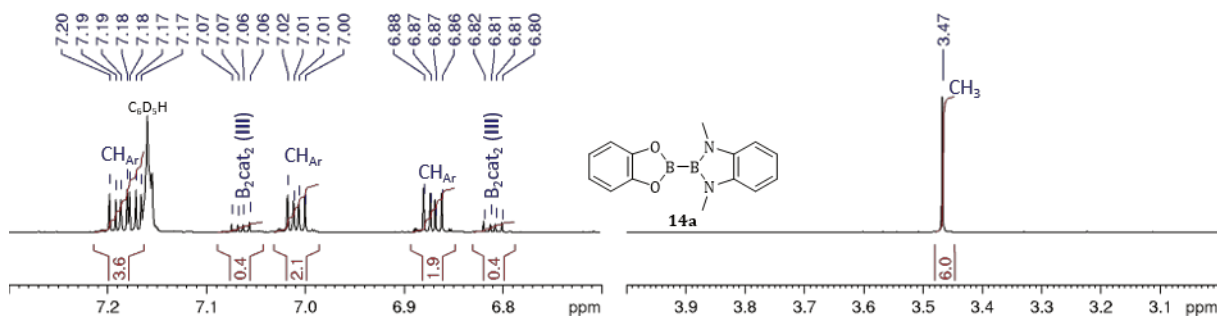


Abbildung 3-5:  $^1H$ -NMR-Spektrum von catB-Bdmab (**14a**) ( $C_6D_6$ , RT, 500 MHz).

Es können die zwei Multipletts bei  $\delta = 6.81$  ppm und  $\delta = 7.07$  ppm von  $B_2cat_2$  (**III**) auch im Spektrum von **14a** gefunden werden. Aus den Integralen ergibt sich ein Anteil von  $B_2cat_2$  (**III**) in der Probe von etwa 9%. Da in der Festkörperstruktur von **14a** kein  $B_2cat_2$  (**III**) gefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um ein co-Kristallisat handelt. Da sowohl **14a** als auch **III** nur schlecht und sehr ähnlich in gängigen Lösungsmitteln wie Toluol oder THF löslich sind, kann angenommen werden, dass sich  $B_2cat_2$  (**III**) – welches vermutlich während des Reaktionsprozesses durch Zerfall<sup>[71]</sup> des *in situ* gebildeten Borylkomplexes **15** wieder gebildet wurde (siehe Seite 70 ff.) – durch

Umkristallisation nicht von **14a** trennen lässt. Des Weiteren ist **14a** nur schlecht in gängigen Lösungsmitteln löslich. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass schon bei der Aufreinigung des Reaktionsgemisches Produktverluste erfolgen.

CatB-BMeEn (**14b**) kann mit einer Ausbeute von 51% erhalten werden. Auch diese Ausbeute liegt etwas niedriger als die der übrigen mittels Bor-Bor-Kupplung synthetisierten Diboran(4)-Verbindungen. Abbildung 3-6 zeigt, dass neben den zu **14b** gehörigen (chemische Verschiebungen und Integralwerte sind angegeben) zusätzliche Signale zu beobachten sind, die nicht zugeordnet werden können. Dies zeigt, dass nicht nur **14b** erhalten wird, sondern auch weitere, nicht identifizierte Nebenprodukte.

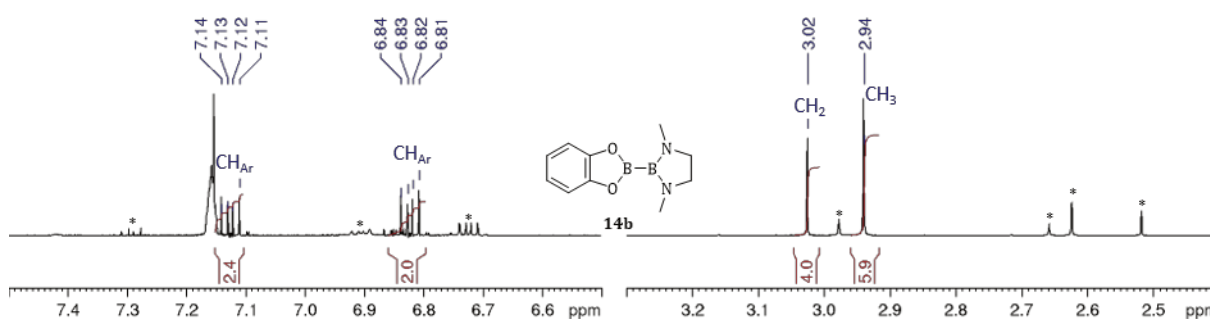


Abbildung 3-6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14b**, \*: Verunreinigungen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

Farblose, unregelmäßig geformte Kristalle von catB-BMeEn (**14b**) können sowohl durch langsames Verdampfen einer Lösung von **14b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als auch aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Lösung von **14b** in THF erhalten werden. Beim Herunterkühlen des Kristalls im Stickstoffstrom des Diffraktometers konnte eine Veränderung beobachtet werden. Daher wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. So wurden eine Struktur bei 133 K (Kristall erhalten aus  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und eine bei 250 K (Kristall erhalten aus THF/*n*-Pentan) erhalten (Abbildung 3-7).

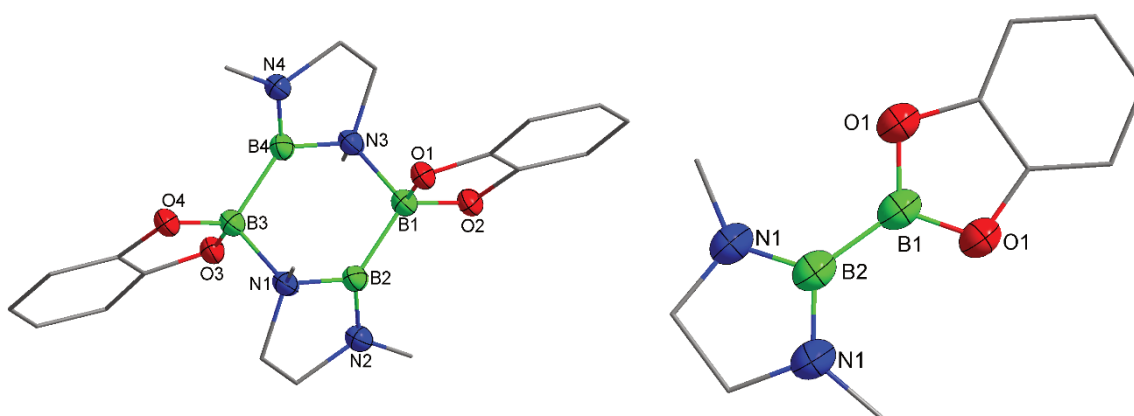


Abbildung 3-7: Molekülstrukturen von catB-BMeEn (**14b**) bei 133 K (links) und 250 K (rechts).

Aus den erhaltenen Festkörperstrukturen geht hervor, dass bei hohen Temperaturen (250 K) **14b** monomer vorliegt. Bei tiefen Temperaturen (133 K) wird hingegen ein Dimer (**14b**)<sub>2</sub> beobachtet. Dieses Phänomen soll im Folgenden genauer beleuchtet werden. Tabelle 3-2 zeigt dafür zunächst einige Zellparameter und Bindungslängen und -winkel der beiden Strukturen.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Zellparameter und Bindungslängen und -winkel.

	133 K	250 K
Kristallsystem, Raumgruppentyp	monoklin, <i>P</i> 21/ <i>c</i>	monoklin, <i>I</i> 2/ <i>a</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	7.2363(6), 24.3658(8), 12.5612(9)	7.2394(4), 12.5205(7), 12.8693(7)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 105.778(8), 90	90, 104.126(6), 90
B1 – B2; B3 – B4 [Å]	1.7289(1), 1.7326(1)	1.6887(1)
B1 – N3, B3 – N1 [Å]	1.6828(2), 1.6905(2)	3.2897(2), 4.2620(2)

Im Vergleich zeigt sich, dass die Zellparameter beider Strukturen nahezu identisch sind, lediglich die *b*-Achse ist im Fall des Dimers verdoppelt. Werden jedoch die Bindungslängen betrachtet, kann ein deutlicher Unterschied beobachtet werden. In der dimeren Struktur (**14b**)<sub>2</sub> ist die Bor-Bor-Bindung deutlich länger als im Falle des Monomers. Die Bor-Bor-Bindung des Monomers **14b** liegt im selben Bereich wie die Bindungslängen der bisher erwähnten Diboran(4)-Verbindungen und ist auch mit literaturbekannten (un-)symmetrischen Diboranen(4) vergleichbar.<sup>[25–32,35]</sup> Die verlängerte Bor-Bor-Bindung in (**14b**)<sub>2</sub> kann durch die Dimerisierung erklärt werden. Durch die Annäherung eines Stickstoffatoms und eines Boratoms wird die Hybridisierung dieses Boratoms von sp<sup>2</sup> zu sp<sup>3</sup> verändert, was eine deutliche Auswirkung auf die Bindungslänge hat. Für sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-hybridisierte Lewis-Säure-Base-Addukte von B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) werden Bindungslängen von 1.71(1) Å bis 1.76(1) Å angegeben<sup>[101]</sup>, auch die in (**14b**)<sub>2</sub> beobachteten Bor-Bor-Abstände liegen in diesem Bereich.

Um nachvollziehen zu können, wie es zu der Dimerisierung kommt, sind in Abbildung 3-8 die Packungen beider erhaltenen Strukturen (**14b** links, (**14b**)<sub>2</sub> rechts) dargestellt.

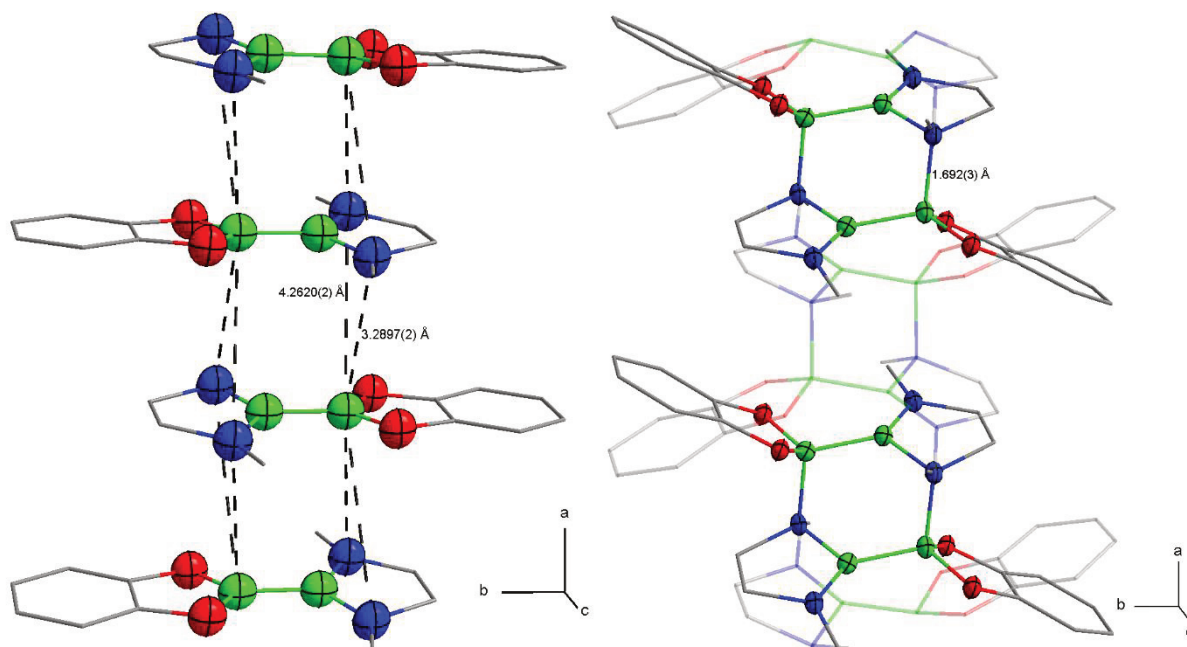


Abbildung 3-8: Packung in der Strukturen von **14b** gemessen bei 250 K (links) und 133 K (rechts).

Die 250 K-Struktur (Abbildung 3-8 links) zeigt, wie sich die einzelnen Moleküle in Stapeln antiparallel anordnen. Hier liegen die sauerstoffgebundenen Boratome und die Stickstoffatome 3.3 Å beziehungsweise 4.3 Å weit auseinander. Beim Abkühlen nähern sich dann jeweils zwei Moleküle einander an und bilden ein Dimer (**14b**)<sub>2</sub>. Diese Dimere weisen eine Fehlordnung des gesamten Moleküls über zwei Positionen auf, wobei die Hauptkomponente zu 92% besetzt ist (siehe Abbildung 3-8 rechts). Diese Fehlordnung lässt sich durch das Entstehen der Dimere erklären. Hierbei gibt es keine vollständige Kooperativität zwischen den einzelnen Stapeln, sodass nicht alle Stapel äquivalent sind. Innerhalb des gesamten Kristalls sind 92% der Dimere in Stapeln gleich ausgerichtet. Die Dimere von nur 8% aller Stapel haben sich anders gebildet, sodass die Fehlordnung über das gesamte Molekül erscheint.

Die Moleküle in der Hochtemperaturstruktur weisen eine deutlich höhere Symmetrie auf. Sie liegen auf zweizähligen Drehachsen, wodurch nur eine Hälfte von **14b** die asymmetrische Einheit bildet (Abbildung 3-9 links). Die antiparallele Anordnung in den Stapeln kann durch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen erklärt werden (Abbildung 3-9 rechts).

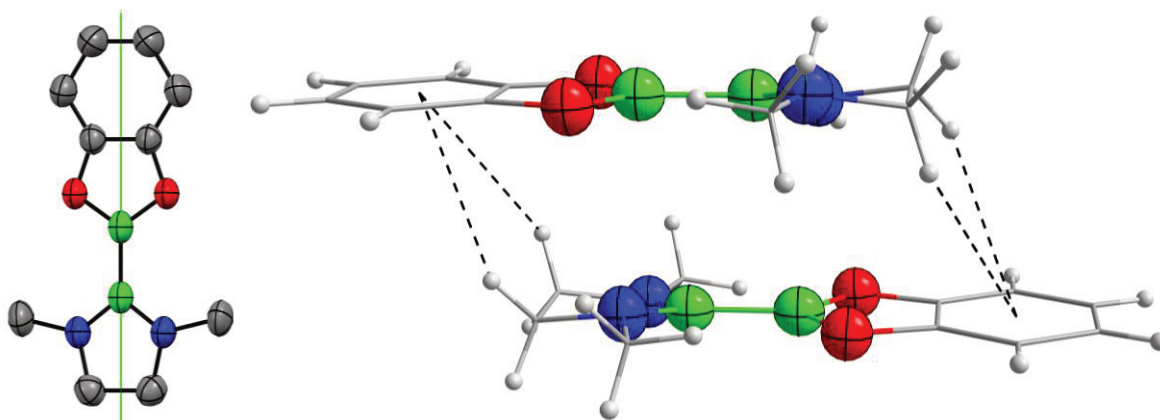


Abbildung 3-9: Links: **14b** auf 2-Achse, rechts: CH- $\pi$ -Wechselwirkungen.

Außerdem kann bereits eine geringfügige Pyramidalisierung der Stickstoffatome beobachtet werden (Abbildung 3-10 rechts). Wird eine Ebene durch die Kohlenstoffatome und das Boratom der BMeEn-Einheit gelegt (hellblau in Abbildung 3-10), ergibt sich ein Abstand der beiden äquivalenten Stickstoffatome von dieser Ebene von 0.1363 Å. Dadurch wird bereits der Abstand zwischen jeweils einem Stickstoffatom und einem Boratom verringert.

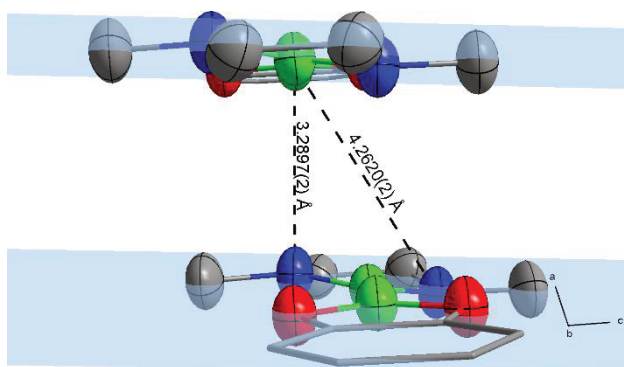


Abbildung 3-10: Links: **14b** mit 2-Achse (grün), rechts: Pyramidalisierung der Stickstoffatome in der Molekülstruktur von **14b** bei 250 K.

Aus Abbildung 3-10 geht außerdem hervor, warum die beiden Bor-Stickstoff-Abstände deutlich unterschiedlich sind. Die Moleküle sind im Festkörper nicht exakt übereinander angeordnet. Durch diese Verschiebung ergeben sich der Unterschied von etwa einem Ångström. Hier kann schon eine Bor-Stickstoff-Wechselwirkung angenommen werden.

Um zu bestimmen, welche Energiemenge bei der Dimerisierung beziehungsweise der Monomerisierung involviert ist, wurde eine dynamische Differenzkalorimetrie-Messung durchgeführt (Abbildung 3-11).<sup>[131]</sup>

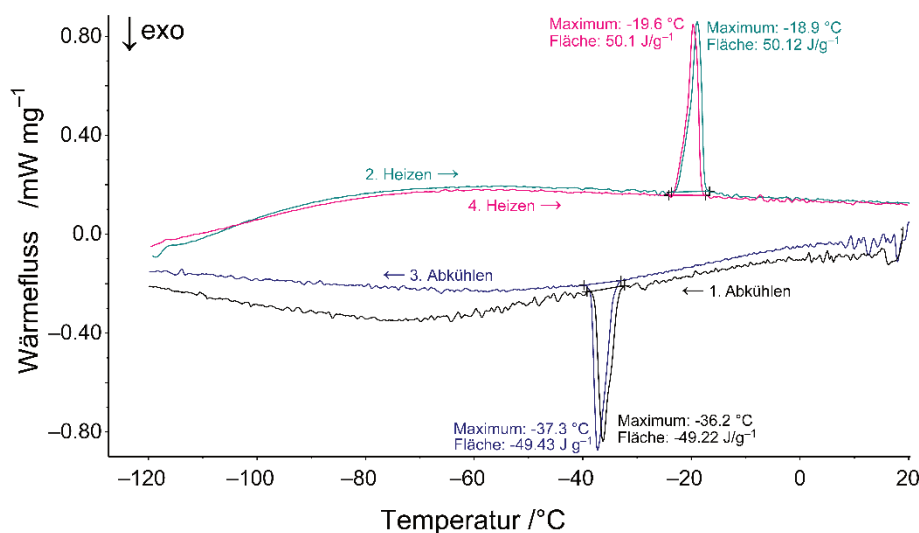


Abbildung 3-11: Erhaltene Kurve der DSC-Messung.

Mithilfe dieser Messung war es möglich, zwei Größen zu bestimmen. Anhand der Peakorte können die Temperaturen bestimmt werden, bei denen die Dimerisierung (etwa -37 °C) und die Monomerisierung (etwa -20 °C) stattfinden. Durch Integration der Fläche unterhalb des Peaks kann, bei Kenntnis der genauen Menge der eingewogenen Substanz, der Energieumsatz zu etwa 11 kJ/mol bestimmt werden.

Als weiteres Tetraalkoxydiboran(4) sollte catB-Bneop (**14c**) synthetisiert werden. Da nach der Reaktion zur Bildung von **14c** zunächst nur B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) isoliert werden konnte, wurde bei einer erneuten Kupplung eine engmaschige Reaktionskontrolle durchgeführt. Dazu wurden nach jedem Arbeitsschritt GC/MS-Messungen durchgeführt, da hierbei entstehende Diborane(4) einfach nachzuweisen sind. Es wurden Messungen nach Ablauf der Reaktionszeit, nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV, nach Extraktion mit *n*-Pentan über Celite und nach erneutem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats im HV durchgeführt. In der letzten Messung konnte nur **14c** nachgewiesen werden. Durch Lagerung bei -40 °C aus *n*-Pentan wurden jedoch Kristalle von B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) erhalten, wie eine Röntgenstrukturanalyse belegte. In der überstehenden Lösung konnte hingegen nur **14c** per GC/MS-Messung nachgewiesen werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es in einer Lösung von catB-Bneop (**14c**) zu sogenanntem Scrambling kommt, das heißt, dass sich die verschiedenen B(OR)<sub>2</sub>-Einheiten in Lösung neu zusammenfinden. Es war im Laufe der Arbeit nicht möglich catB-Bneop (**14c**) zu isolieren.

### 3.2. NMR-Spektroskopie

Da es möglich war, eine Reihe neuer unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen zu synthetisieren, soll ein genauerer Blick auf die chemischen Verschiebungen im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum geworfen werden. Durch den Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen<sup>[12,22,35,129]</sup> kann es möglich sein, eine genaue Zuordnung vorzunehmen. Die Frage ist, ob es möglich ist, den einzelnen Boryleinheiten bestimmte Bereiche zuzuordnen. Können also beispielsweise alle sauerstoffs substituierten Borylgruppen in einem anderen Bereich detektiert werden als stickstoffs substituierte?

Für die zwei Tetraalkoxydiborane pinB-Bcat (**12a**) und pinB-Bneop (**12b**) wird jeweils nur ein breites Signal für die zwei chemisch nicht äquivalenten Boratome beobachtet ( $\delta = 31.1$  ppm (**12a**) und  $\delta = 29.7$  ppm (**12b**)). Im Falle des pinB-Bcat (**12a**) wird ein gemittelter Wert von  $\delta = 31.2$  ppm berechnet ( $\text{B}_2\text{cat}_2$ (**III**):  $\delta = 30.9$ ,  $\text{B}_2\text{pin}_2$ :  $\delta = 31.4$  ppm). Hier ist also eine gute Übereinstimmung von Erwartungswert und Experiment zu beobachten. Für pinB-Bneop (**12b**) ergibt sich aus den Literaturdaten ein erwarteter Wert von  $\delta = 30.1$  ppm ( $\text{B}_2\text{neop}_2$ :  $\delta = 28.7$  ppm), sodass sich ein größerer Unterschied zwischen Erwartung und Beobachtung ergibt. Es muss jedoch beachtet werden, dass eine solche Vorhersage immer mit Vorsicht behandelt werden muss, da die Signalbreiten bei der Berechnung nicht gewichtet wurde. Eine Abweichung von Beobachtung und Erwartung ist also nicht von vornherein problematisch.

Für die beiden Diaminodialkoxydiborane catB-Bdmab (**14a**) und catB-BMeEn (**14b**) werden jeweils zwei breite überlappende Signale beobachtet. Durch einen Vergleich mit den Literaturdaten zeigt sich, dass das Signal bei  $\delta = 30.0$  ppm des catB-BMeEn (**14b**) der Bcat-Einheit und das Signal bei  $\delta = 33.3$  ppm der BMeEn-Einheit zugeschrieben werden kann. Im Falle von **14a** können die Signale der Bcat- ( $\delta = 31.9$  ppm) und der Bdmab-Einheit ( $\delta = 24.9$  ppm) zugeordnet werden.

Anhand dieser Daten lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen. Auf der einen Seite kann deutlich gezeigt werden, dass die chemischen Verschiebungen der zwei Boryleinheiten in Tetraalkoxydiborane(4) so nah beieinander liegen, dass sie als ein Signal erscheinen. Dies ist nur wenig überraschend, da die eingebauten Substituenten sehr ähnlich sind und die chemischen Verschiebungen des  $^{11}\text{B}$ -Kerns praktisch nur von den nächsten Nachbarn abhängt. Auf der anderen Seite können für die beiden Diaminodialkoxydiborane zwei unterscheidbare Signale beobachtet werden. Jedoch kann nicht allgemein festgehalten werden, dass Diamonoboryleinheiten eine niedrigere chemische Verschiebung als die hier vorhandenen Dialkoxyboryleinheiten aufweisen. Für das symmetrische Diboran(4)  $\text{B}_2\text{MeEn}_2$  wird eine chemische Verschiebung von  $\delta = 33.7$  ppm (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) berichtet.<sup>[22]</sup>  $\text{B}_2\text{dmab}_2$  wird hingegen bei  $\delta = 28.9$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ) beobachtet.<sup>[12]</sup> Es kann also angenommen werden, dass die chemischen Verschiebungen von Diamonoboryleinheiten mit einem aliphatischen Rückgrat tieffeldverschoben und solche mit einem aromatischen Rückgrat hochfeldverschoben im Vergleich zu



Dialkoxyboryleinheiten sind. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass hier nur vier neue Diboran(4)-Verbindungen betrachtet werden. Für allgemeingültige Aussagen ist eine breitere Datenlage vonnöten.

### 3.3. Atomökonomie

Für Kupfer(I)-vermittelte Bor-Bor-Kupplungsreaktionen werden stöchiometrische Mengen [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] benötigt. Es könnte vermutet werden, dass die Kupplung auch mit einer katalytischen Menge des Kupferkomplexes unter Zugabe von Kalium-*tert*-butoxid möglich wäre. Dies ist jedoch nicht möglich: Sobald ein unsymmetrisches Diboran(4) in der Reaktionslösung vorliegt, gibt es, wenn überhaupt, nur noch eine geringe Selektivität dahingehend, welcher NHC-Kupfer-Borylkomplex gebildet wird. Angenommen, es soll das unsymmetrische Diboran(4) pinB-Bcat (**12a**) synthetisiert werden. Nach einem ersten Katalysezyklus ist dieses gebildet und liegt neben B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**), welches als Edukt vorhanden ist, vor. Durch das zugegebene Kalium-*tert*-butoxid wird [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] zurückerhalten. Dieses kann nun [(IDipp)Cu-Bpin] aus noch vorhandenem B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**) oder pinB-Bcat (**12a**) bilden. So wäre zwar ein Äquivalent des unsymmetrischen Diborans(4) verloren, aber in der folgenden Kupplung mit catB-Cl würde es wieder entstehen. Aus [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] und pinB-Bcat (**12a**) kann aber auch [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**) erhalten werden. In der dann folgenden Kupplungsreaktion würde B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) synthetisiert werden. Würde die Kupplungsreaktion also mit einer katalytischen Menge [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] durchgeführt werden, würde neben dem gewünschten unsymmetrischen Diboran(4) auch das symmetrische Kupplungsprodukt des eingesetzten Elektrophils vorliegen. Wird bedacht, dass Borylkomplexe unter anderem zu den jeweiligen symmetrischen Diboranen(4) zerfallen können<sup>[71]</sup>, könnten sogar zwei symmetrische und ein unsymmetrisches Diboran erhalten werden. Außerdem ist zum einen bekannt, dass Diborane(4) Addukte mit KO<sup>t</sup>Bu bilden<sup>[101]</sup>, zum anderen ist vor allem B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) in Anwesenheit dieser Base nicht stabil (vgl. Abbildung 6-6, Seite 134).

Es ist aber auf der anderen Seite möglich die entstandenen NHC-Kupfer-Halogenide zu isolieren. Dabei stellte sich heraus, dass diese durch einfaches Filtrieren des Reaktionsgemisches in hoher Reinheit zurückgewonnen werden können. Abbildung 3-12 zeigt beispielhaft ein erhaltenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [(IDipp)Cu-Br].

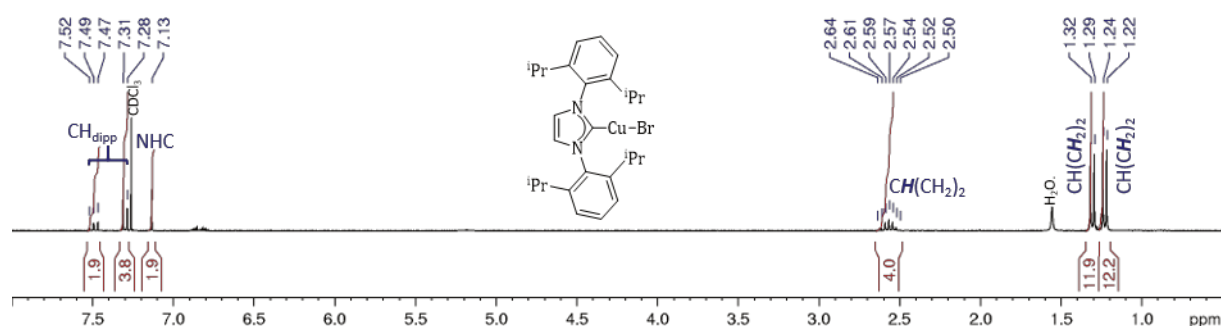


Abbildung 3-12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des zurückgewonnenen  $[(\text{IDipp})\text{Cu-Br}]$  aus der Synthese von  $\text{catB-BMeEn}$  (**14b**) ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz).

Es war möglich,  $[(\text{IDipp})\text{Cu-Br}]$  und  $[(\text{IDipp})\text{Cu-Cl}]$  in Ausbeuten von 81% und 96% zurückzugewinnen. Aus dem zurückerhaltenen  $[(\text{IDipp})\text{Cu-X}]$  kann dann erneut  $[(\text{IDipp})\text{Cu-O}^t\text{Bu}]$  synthetisiert werden.<sup>[117]</sup>

Zwar wird eines der eingesetzten Boratome in Form von  $(\text{OR})_2\text{B-O}^t\text{Bu}$  geopfert, dies ist aber im Interesse der Synthese bisher nicht zugänglicher unsymmetrischer Diborane(4) vertretbar. Außerdem sind die hier eingesetzten symmetrischen Diborane zu vertretbaren Kosten kommerziell erhältlich.<sup>[132]</sup>

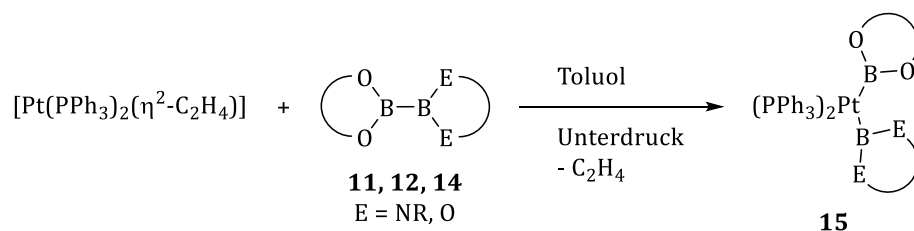
Es kann also zusammengefasst werden, dass eine modulare und selektive Variante zur Synthese unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen gefunden wurde. Zwar muss  $[(\text{IDipp})\text{Cu-O}^t\text{Bu}]$  in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, es ist aber möglich,  $[(\text{IDipp})\text{Cu-X}]$  nahezu quantitativ zurückzugewinnen und erneut zu verwenden. Auch wenn ein Boratom des eingesetzten symmetrischen Diborans(4) geopfert wird, so ist doch der Zugang zur Synthese unsymmetrischer Diborane(4) deutlich entscheidender.

## 4. Synthese und Charakterisierung neuartiger bis-Borylkomplexe

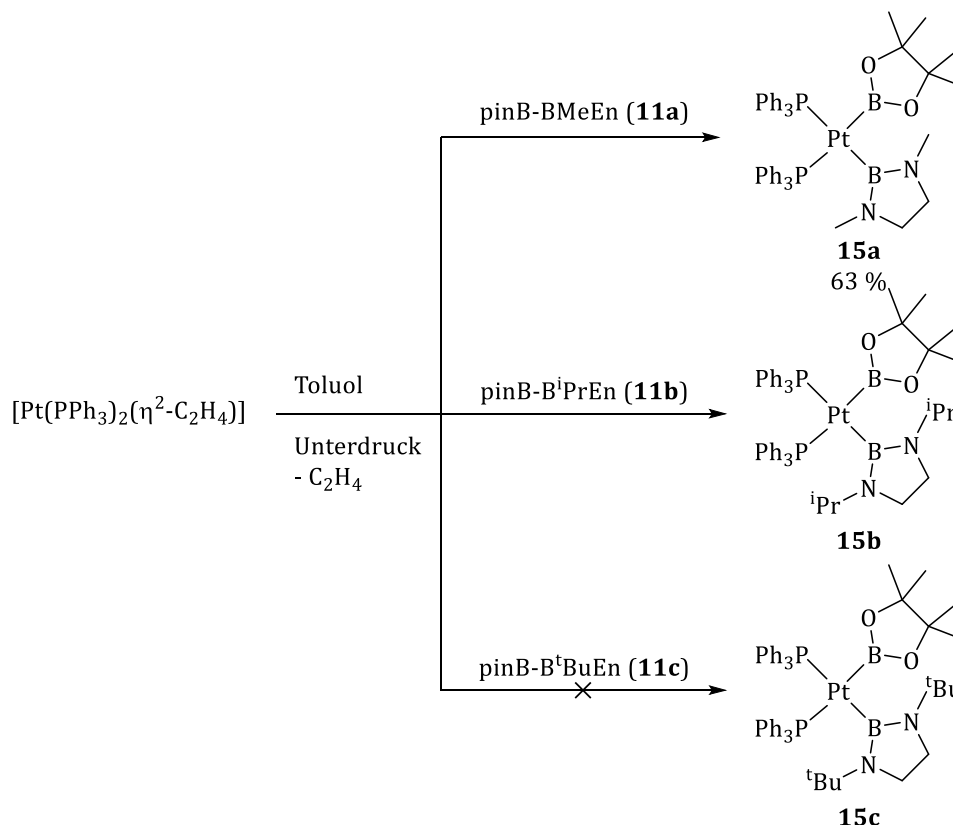
Wie bereits in Kapitel 1.3 beleuchtet, ist das Feld der Borylkomplexe ein äußerst faszinierendes. In vielen Fällen werden Borylkomplexe als Intermediate in Katalysezyklen untersucht.<sup>[31,43,66,67,70]</sup> Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der gezielten Synthese und strukturellen Untersuchung neuartiger bis-Borylkomplexe, die durch Reaktion mit den in Kapitel 3 vorgestellten unsymmetrischen Diboranen dargestellt werden sollen. Eine CCDC-Datenbanksuche nach bis-Borylkomplexen ergibt nur 65 Ergebnisse.<sup>[133]</sup> Nur neunzehn der so gefundenen Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der gezielten Synthese von bis-Borylkomplexen.<sup>[35,45,62–64,134,135–140]</sup> Von diesen neunzehn Publikationen beschäftigen sich nur sechs mit der Synthese von Komplexen, die nicht  $B_2cat_2$  (**III**) oder dessen Derivate als Borquelle nutzen.<sup>[35,64,135,137,139,140]</sup> Bisher konnten nur KLEEGER *et al.* von zwei unsymmetrisch substituierten bis-Borylkomplexen berichten.<sup>[35]</sup> Diese Übersicht zeigt sehr deutlich, dass das Feld der bis-Borylkomplexe vor allem um unsymmetrisch substituierte Komplexe erweitert werden kann. Durch die neue Kombination von verschiedenen Boryleinheiten in den vorgestellten Diboran(4)-Verbindungen **11a-c**<sup>[100]</sup>, **12a**, **12b**, **14a** und **14b** ergibt sich die Möglichkeit der Synthese einer Vielzahl neuer bis-Borylkomplexe, die durch eine oxidative Addition an ein geeignetes Metallzentrum entstehen können. Unsymmetrisch substituierte bis-Borylkomplexe sind vor allem interessant, weil so zwei unterschiedliche Borylliganden direkt miteinander verglichen werden können. So können Rückschlüsse auf die jeweiligen koordinationschemischen Eigenschaften gezogen werden.

### 4.1. Platin(II)-bis-borylkomplexe

$[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  hat sich – wie bereits in Kapitel 1.3.2 berichtet – als ein geeignetes Startmaterial für die Synthese von bis-Borylkomplexen durch oxidative Addition erwiesen (Schema 4-1).<sup>[63,64]</sup> Zum einen lässt sich der Reaktionsfortschritt einfach per  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektren verfolgen, zum anderen kann durch Anlegen eines Unterdrucks – und dadurch das Entfernen des freiwerdenden Ethens aus dem Reaktionsgemisch – das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des gewünschten Platin(II)-bis-borylkomplexes gelenkt werden. Insgesamt wurden von KLEEGER *et al.* und in dieser Arbeit die sieben neuen Diboran(4)-Verbindungen **11a-c**<sup>[100]</sup>, **12a**, **12b**, **14a** und **14c** dargestellt.<sup>[100]</sup> Nachfolgend sollen die einzelnen Reaktionen und erhaltenen Komplexe **15** näher erläutert werden (Schema 4-1).


 Schema 4-1: Allgemeine Synthese neuer Platin-bis-borylkomplexe **15**.

Als erstes soll die Reaktivität der pinakolbasierten Diaminodialkoxydiborane(4) **11a-c**<sup>[100]</sup> gegenüber  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  genauer beleuchtet werden (Schema 4-2). Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, erhöht sich hier der sterische Anspruch der Diaminoboryleinheit schrittweise. Mithilfe der folgenden Komplexierungsreaktionen kann nun festgestellt werden, ob dieser sterische Anspruch einen Einfluss auf die Reaktivität in der oxidativen Addition an  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  hat.


 Schema 4-2: Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  mit den Diboranen(4) **11a-c**<sup>[100]</sup>.

Die beschriebenen Reaktionen wurden zunächst mittels *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Edukte in deuteriertem Benzol vermischt und  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen (vgl. Abbildung 4-1, 0 h Reaktionszeit). Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile durch verminderten Druck entfernt, der Rückstand erneut in deuteriertem Benzol gelöst und wieder vermessen. So wurde vorgegangen, bis ein deutlicher Reaktionsfortschritt zu erkennen

war. Abbildung 4-1 zeigt beispielhaft die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionen von pinB-B<sup>i</sup>PrEn (**11b**<sup>[100]</sup>) und pinB-B<sup>t</sup>BuEn (**11c**<sup>[100]</sup>) mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ .

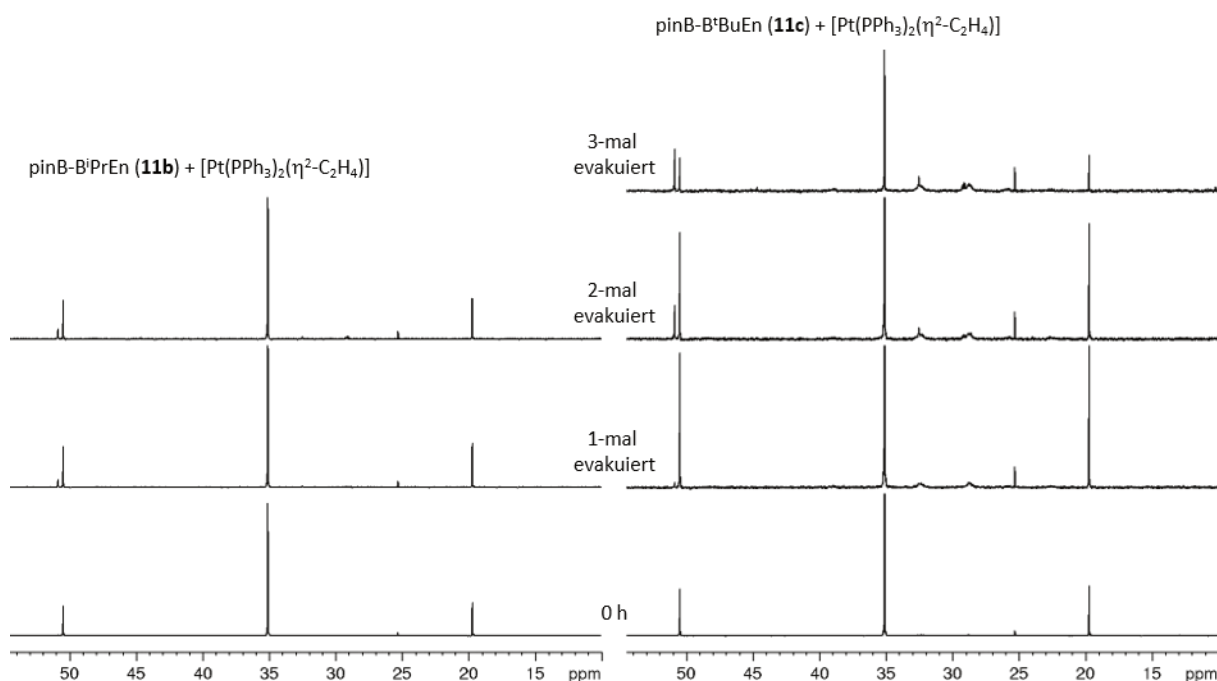


Abbildung 4-1: NMR-Spektren zur Reaktion von pinB-B<sup>t</sup>BuEn (**11c**<sup>[100]</sup>) (links) und pinB-B<sup>i</sup>PrEn (**11b**<sup>[100]</sup>) (rechts) mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 121.5 MHz).

In den beiden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach null Stunden Reaktionszeit kann das Signal von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  bei  $\delta = 35.1$  ppm mit dem dazugehörigen Satellitensignal mit einer Kopplungskonstante von  $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}} = 3740$  Hz identifiziert werden (Abbildung 4-1). Für die Reaktion von pinB-B<sup>t</sup>BuEn (**11c**<sup>[100]</sup>) mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  können selbst nach zweimaligem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile keine neuen Signale erkannt werden, die einem etwaigen Platin(II)-bis-borylkomplex zugeordnet werden können. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von pinB-B<sup>i</sup>PrEn (**11b**<sup>[100]</sup>) mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  können schon nach einmaligem Evakuieren der Reaktionslösung zwei neue breite Signale ( $\delta = 28$  ppm und  $32$  ppm) beobachtet werden, die nach jedem Evakuieren an Intensität gewinnen. Da für einen unsymmetrisch substituierten Komplex der Art  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{B}(\text{OR})_2)(\text{B}(\text{ER}')_2)]$  (**15**) zwei Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwartet werden, spricht diese Beobachtung dafür, dass  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{B}^i\text{PrEn})]$  (**15b**) gebildet wird. Die chemischen Verschiebungen und auch die Verbreiterung der neuen Signale ist mit den zwei von KLEEGER *et al.* vorgestellten unsymmetrischen Platin(II)-bis-borylkomplexen  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bdmab})]$  und  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bd}(\text{Bn})\text{ab})]$  vergleichbar.<sup>[35]</sup> Es wurde mehrere Male versucht, **15b** durch wiederholtes kurzes Evakuieren der Reaktionslösung oder auch wiederholtes komplettes Entfernen aller flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch zu erhalten. Dies führte jedoch nie zu einem vollständigen Umsatz. Zuletzt wurde versucht, mithilfe der freeze-

*pump-thaw*-Methode effektiver das entstehende Ethen aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Es konnte jedoch in keinem Fall  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(B^iPrEn)]$  (**15b**) isoliert werden. Dass die Isolation von  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(B^iPrEn)]$  (**15b**) und sogar die Synthese von  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(B^iBuEn)]$  (**15c**) nicht möglich ist, zeigt, dass der sterische Anspruch der Borylliganden eine große Rolle bei der oxidativen Addition von Diboranen(4) an Platin(0) spielt. Offenbar besitzen  $B^iPrEn$  und  $B^iBuEn$  einen so großen sterischen Anspruch, dass das Gleichgewicht der Reaktion auf Seiten der Edukte liegt. Statt  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(B^iPrEn)]$  (**15b**) konnten Festkörperstrukturen von zwei platinbasierten Zersetzungsprodukten erhalten werden. Durch Diffusion von *n*-Pentan in Lösungen der erhaltenen Rohprodukte in THF konnten zweimal rote, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zerfallsprodukte  $[(Ph_3P)Pt(\mu-PPh_2)_2]_2$  und  $[(Ph_3P)_2Pt_3(\mu-PPh_2)_3Ph]$  erhalten werden (Abbildung 4-2).  $[(Ph_3P)Pt(\mu-PPh_2)_2]_2$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ebenfalls vier Formeleinheiten befinden sich in der Elementarzelle von  $[(Ph_3P)_2Pt_3(\mu-PPh_2)_3Ph]$ , welches im orthorhombischen Raumgruppentyp  $Pbcn$  kristallisiert.

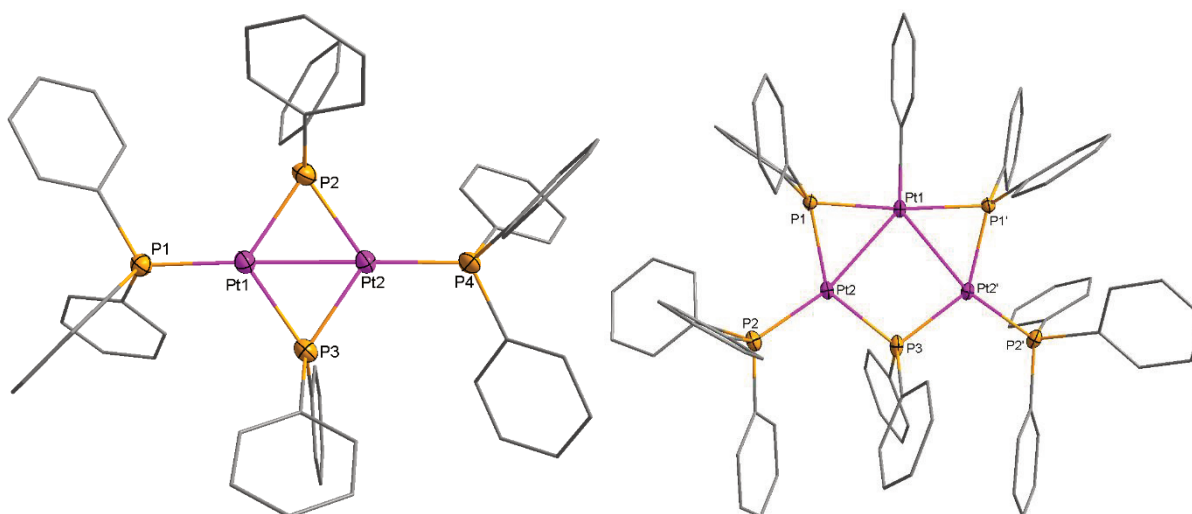
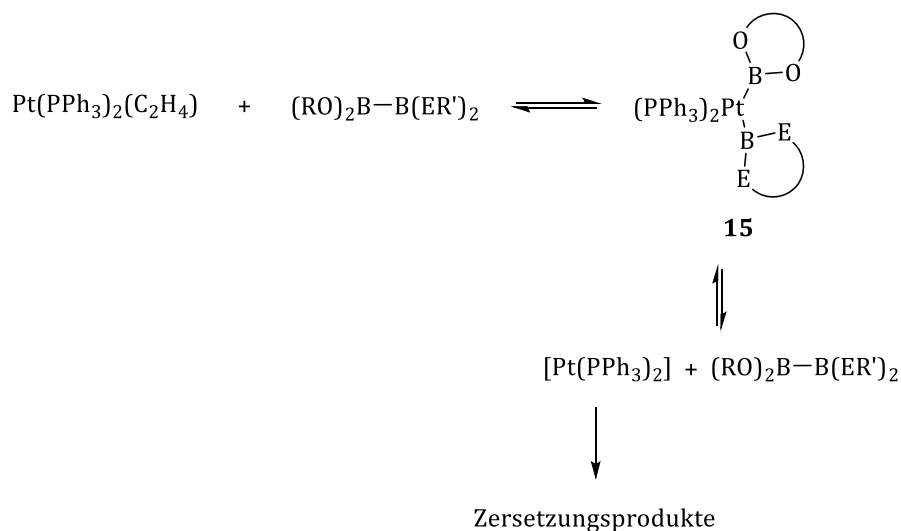


Abbildung 4-2: Strukturen der Zerfallsprodukte  $[(Ph_3P)Pt(\mu-PPh_2)_2]_2$  und  $[(Ph_3P)_2Pt_3(\mu-PPh_2)_3Ph]$ .

Diese Zerfallsprodukte setzen sich zusammen aus Triphenylphosphin- und Diphenylphosphidliganden und Platinionen. Für beide Zerfallsprodukte kann eine C-P-Aktivierung beobachtet werden. Diese und andere mehrkernige Platin-Phosphin-Komplexe sind bereits bekannte thermische Zerfallsprodukte des Eduktes  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$ .<sup>[141]</sup> Denkbar ist, dass sich diese Zerfallsprodukte aus  $[Pt(PPh_3)_2]$  bilden, welches durch reduktive Eliminierung des zuvor oxidativ addierten Diborans(4) von dem Platin(II)-bis-borylkomplex entsteht (Schema 4-2).



Schema 4-3: Allgemeine Darstellung der Zerfallsreaktion der Platin(II)-bis-borylkomplexe (**15**).

Dass die beiden Produkte  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\mu\text{-PPh}_2)_2]_2$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3\text{Ph}]$  bei der Synthese von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{Bpin})(\text{B}^i\text{PrEn})]$  (**15b**) erhalten wurden, spricht dafür, dass gerade für diesen Komplex das Gleichgewicht zwischen **15b** und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  auf der Seite der Produkte der reduktiven Eliminierung liegt. An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, dass auch bei Kristallisationsversuchen der Platin(II)-bis-borylkomplexe **15a** und **15d-h** rote und orangefarbene Kristalle beobachtet wurden, diese waren jedoch in keinem Fall für Röntgenstrukturanalysen geeignet. Außerdem war eine Verfärbung der zunächst farblosen NMR-Lösungen zu orange-rot zu beobachten. Dies spricht dafür, dass die gebildeten Komplexe **15** zumindest in Lösung nicht sehr stabil sind, beziehungsweise das in Schema 4-3 beschriebene Gleichgewicht vorliegt.

Im Gegensatz zu **15b** und **15c** kann der sterisch weniger belastete Komplex  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{BMeEn})]$  (**15a**) aus pinB-BMeEn (**11a**<sup>[100]</sup>) und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  mit einer Ausbeute von 68% synthetisiert werden. Auch für die übrigen vier sterisch wenig belasteten Diborane **12a**, **12b**, **14a** und **14b** werden keine Einschränkungen in der Reaktivität beobachtet. Die entsprechenden Komplexe  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bcat})]$  (**15d**),  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bneop})]$  (**15e**),  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bcat})(\text{Bdmab})]$  (**15f**) und  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bcat})(\text{BMeEn})]$  (**15g**) können in Ausbeuten von über 50% erhalten werden. Um das Feld der Platin(II)-bis-borylkomplexe zusätzlich zu erweitern, wurde auch der symmetrische Komplex  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bneop})_2]$  (**15h**) mit einer Ausbeute von 57% synthetisiert und umfassend charakterisiert.

Es ist möglich, von allen synthetisierten Platin(II)-bis-borylkomplexen (**15a**, **15d-h**) für Röntgenstrukturanalysen geeignete farblose (bis schwach orangefarbene) Einkristalle zu erhalten (Abbildung 4-3).

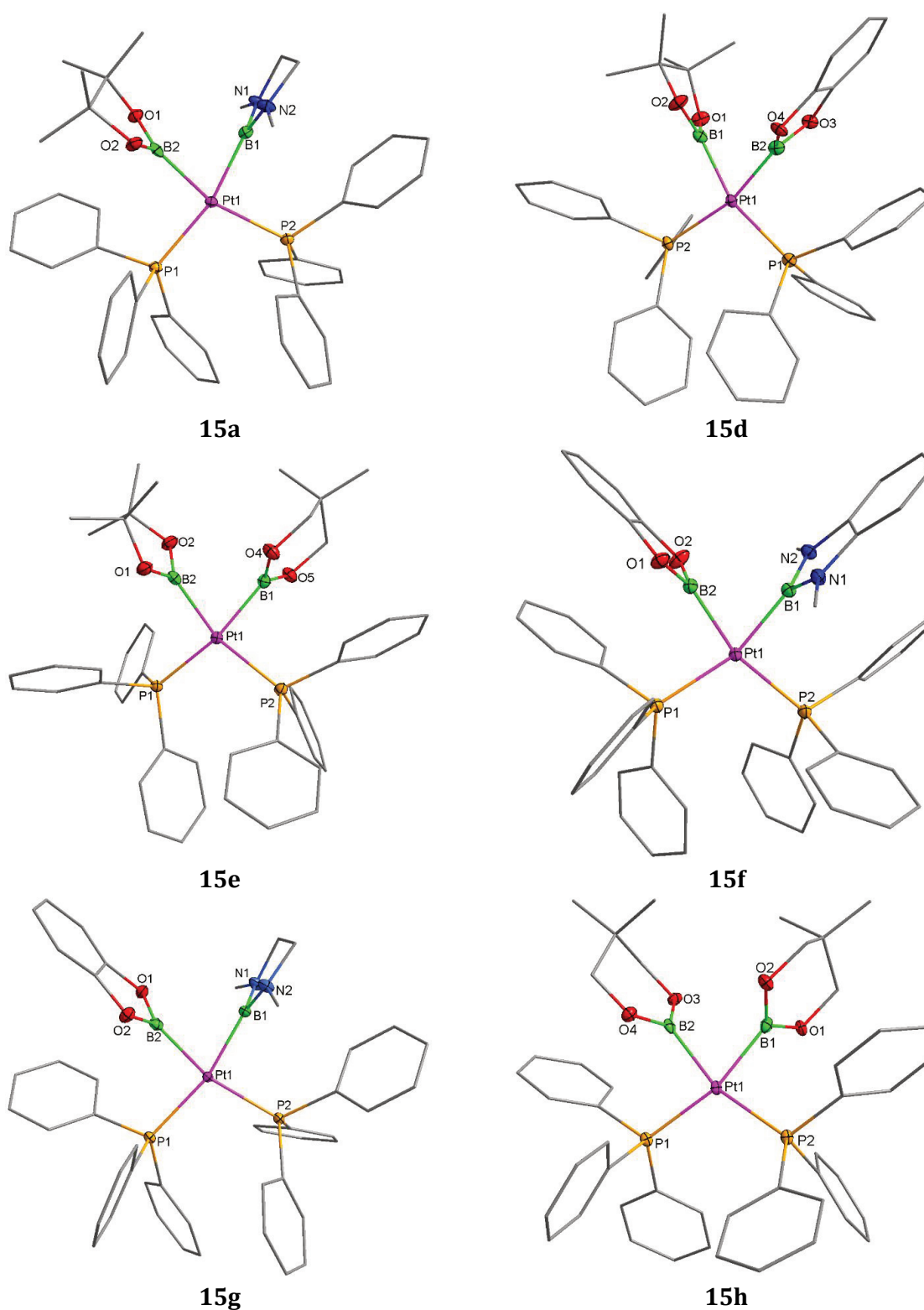


Abbildung 4-3: Strukturen von **15a** aus **15a**·(THF)<sub>1.5</sub>, **15d** aus **15d**·(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), **15e**, **15f**, **15g** aus **15g**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), **15h** aus **15h**·(THF) im Kristall, von links nach rechts und oben nach unten.

[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(Bpin)(Bcat)] (**15d**·(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)) (zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit (nur eins ist abgebildet)), [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(Bcat)(BMeEn)] (**15g**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)) und [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(Bcat)(Bdmab)] (**15f**) kristallisieren im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$ . Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle können hierfür durch langsames Verdampfen von Lösungen der isolierten Feststoffe in deuteriertem Benzol



bei Raumtemperatur erhalten werden. Kristalle der Komplexe  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(BMeEn)]$  (**15a**·(THF)<sub>1.5</sub>) und  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(Bneop)]$  (**15e**) werden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung der isolierten Verbindungen in THF bei Raumtemperatur erhalten. (**15a**·(THF)<sub>1.5</sub>) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , (**15e**) in einer orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ . Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von  $[(PPh_3)_2Pt(Bneop)_2]$  (**15h**) in THF werden farblose kristalline Stäbchen erhalten, **15h**·(THF) kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$ .

Anhand dieser sechs neuen Platin(II)-bis-borylkomplexe können zwei viel diskutierte Phänomene betrachtet werden. Zum einen wird für alle bisher veröffentlichten Platinkomplexe von einem kleinen Bor-Platin-Bor-Winkel und damit einhergehend kurzen Bor-Bor-Abstand berichtet.<sup>[35,61,62]</sup> In ähnlichen Cobalt-Komplexen wurde ebenfalls ein kleiner Bor-Bor-Abstand beobachtet.<sup>[65]</sup> Aufgrund dieser Beobachtung wurden für die Modellverbindung  $[(PH_3)_2Co(Bcat)_2]$  DFT-Berechnungen durchgeführt. Dabei wurde ein Orbital, entstanden aus einem d-Orbital des Cobaltatoms und zwei leeren p-Orbitalen der beiden Boratome, für die CoB<sub>2</sub>-Einheit gefunden.<sup>[65]</sup> Dieses Ergebnis lässt die Annahme einer drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung zu. Zum anderen kann aufgrund der gesammelten NMR- und Röntgenstrukturdaten der *trans*-Einfluss der jeweiligen Borylliganden miteinander verglichen werden. So kann für die vorhandenen Borylliganden eine Reihenfolge, ähnlich wie BRAUNSCHWEIG *et al.*<sup>[56]</sup> es bereits berichtet haben, aufgestellt werden. Im Folgenden sollen daher die strukturellen Parameter und NMR-Daten der Komplexe **15a** und **15d-h** in Hinblick auf die koordinationschemischen Eigenschaften der Borylliganden analysiert werden.

Zuerst sollen die Bor-Bor-Abstände und Bor-Platin-Bor-Winkel betrachtet werden (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Bor-Bor-Abstände und Bor-Platin-Bor-Winkel.

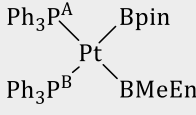
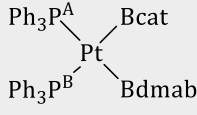
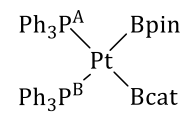
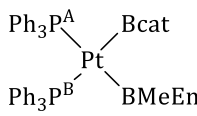
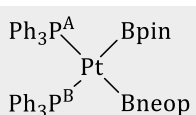
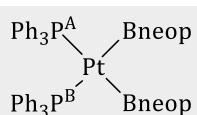
	<b>15a</b> ·(THF) <sub>1.5</sub>	<b>15d</b> ·(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	<b>15e</b>	<b>15f</b>	<b>15g</b>	<b>15h</b> ·(THF)
<b>B1-B2 / Å</b>	2.430(6)	2.443(8), 2.457(8)	2.532(5)	2.443(2)	2.484(2)	2.485(2)
<b>B1-Pt-B2 / °</b>	71.9(1)	72.8(2), 73.2(2)	75.1(1)	75.55(6)	73.51(7)	76.2(1)

In der Literatur wird von Bor-Platin-Bor-Winkeln von 72.4(1)° bis 80.0(8)° berichtet.<sup>[35,61–64]</sup> Die entsprechenden Winkel der Komplexe **15a** und **15d-h** liegen auch in diesem Bereich. Tatsächlich weist  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(BMeEn)]$  (**15a**·(THF)<sub>1.5</sub>) einen noch spitzeren Winkel von 71.9(1)° auf. Für die Bor-Bor-Abstände wird in der Literatur ein Bereich von 2.448(5) Å bis 2.62(5) Å angegeben.<sup>[35,61–64]</sup> Erneut liegt der erhaltene Wert von **15a**·(THF)<sub>1.5</sub> etwas unterhalb der bisherigen Grenzen. Auffallend ist, dass die Bor-Platin-Bor-Winkel aller Komplexe unter 90° liegen, wie es für eine ideale quadratisch-planare Anordnung zu erwarten wäre. Die Bor-Bor-Abstände sind deutlich kleiner als der doppelte van-der-Waal-Radius<sup>[142]</sup>, aber auch deutlich größer als der doppelte Kovalenzradius<sup>[3]</sup> von Bor. All diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass in diesen Platin(II)-bis-borylkomplexen eine

Interaktion zwischen den Boratomen vorliegt. Auch hier könnte eine zwei-Zentren-drei-Elektronen-Bindung vorliegen, wie es für den Cobalt-Modellkomplex  $[(\text{PH}_3)_2\text{Co}(\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5))_2]$  beschrieben wird.<sup>[65]</sup> Um dies abschließend zu klären, könnten DFT-Rechnungen auch an den vorliegenden Platin-komplexen vorgenommen werden. Tatsächlich belegen solche Rechnungen eine Interaktion zwischen den Boratomen in den beiden Komplexen  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bdmab})]$  und  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bd}(\text{Bn})\text{ab})]$  von KLEEGER *et al.*<sup>[36]</sup>

Das zweite zu untersuchende Phänomen ist der *trans*-Einfluss von Borylliganden. APPLETON *et al.* haben sich schon 1973 mit den Möglichkeiten zur Messung der Stärke des *trans*-Einflusses beschäftigt.<sup>[53]</sup> Sie haben festgestellt, dass sich der *trans*-Einfluss unter anderem auch in den Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten widerspiegelt. Ein Ligand mit starkem *trans*-Einfluss schwächt die Platin-Phosphorbindung, wodurch eine kleinere Kopplungskonstante beobachtet wird.<sup>[53]</sup> Um dies darzustellen, sind in Tabelle 4-2 die entsprechenden Daten zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Chemische Verschiebungen und Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten der Platinkomplexe **15a** und **15d-15h**.

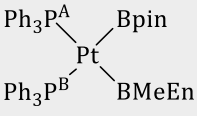
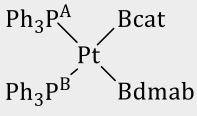
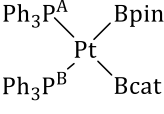
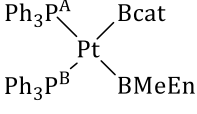
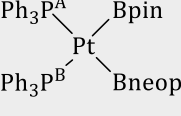
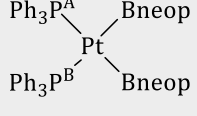
	$\delta(^{31}\text{P})$ / ppm	$J_{\text{P-Pt}}$ / Hz		$\delta(^{31}\text{P})$ / ppm	$J_{\text{P-Pt}}$ / Hz
 <b>15a</b>	A: 31.1 B: 36.1	1615 1590	 <b>15f</b>	31.0/33.7	1650/1715
 <b>15d</b>	A: 35.5 B: 28.7	1565 1690	 <b>15g</b>	30.9/35.7	1520/1745
 <b>15e</b>	A: 27.5 B: 33.7	1455 1585	 <b>15h</b>	32.8	1610

Da alle erhaltenen Kopplungskonstanten sehr nahe beieinander liegen, ist es nicht möglich, eine Reihenfolge nach Stärke des *trans*-Einflusses der hier verwandten Borylliganden aufzustellen. Es kann lediglich festgestellt werden, dass alle Borylliganden einen starken *trans*-Einfluss ausüben, wie es bereits in der Literatur beschrieben ist.<sup>[46-49]</sup>

Ein weiteres Maß, den *trans*-Einfluss von Liganden zu beurteilen, ist das Auswerten der Platin-Phosphor-Abstände, wie es auch BRAUNSCHWEIG *et al.* beschrieben haben.<sup>[56]</sup> Hierbei gilt: je länger die Platin-Phosphor-Bindung, desto stärker der *trans*-Einfluss des gegenüberliegenden Liganden. In

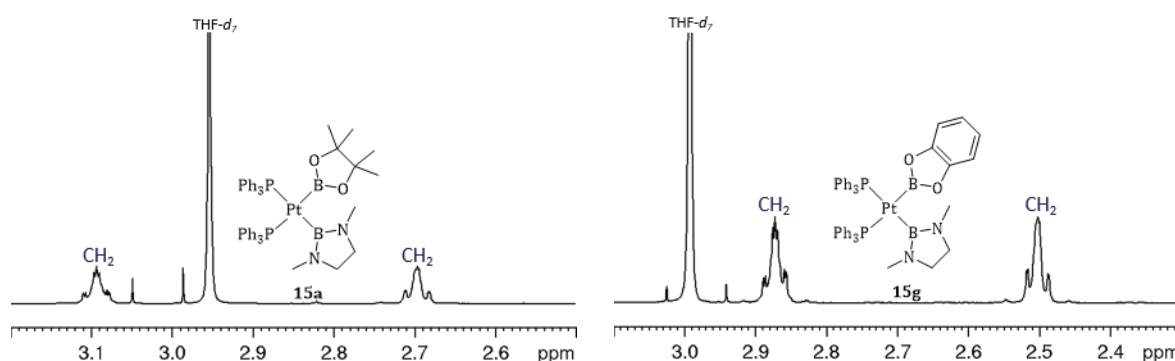
Tabelle 4-3 sind die dafür erforderlichen Daten zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Platin-Phosphor-Abstände in den Komplexen **15a** und **15d-15h**.

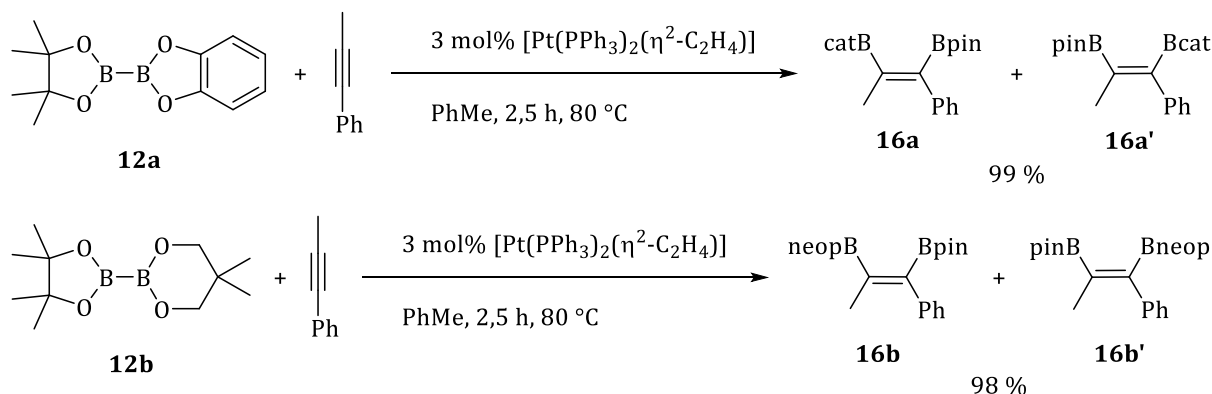
	Pt-P / Å		Pt-P / Å
 <b>15a</b>	A: 2.3325(8) B: 2.3259(8)	 <b>15f</b>	A: 2.3462(3) B: 2.3353(3)
 <b>15d</b>	A: 2.344(1), 2.349(1) B: 2.341(1), 2.340(1)	 <b>15g</b>	A: 2.3547(4) B: 2.3328(4)
 <b>15e</b>	A: 2.3376(7) B: 2.3305(7)	 <b>15h</b>	2.348(1), 2.345(1)

Leider muss beim Vergleich der Platin-Phosphor-Bindungslängen festgestellt werden, dass alle erhaltenen Werte sehr nah beieinander liegen. Eine Festlegung, welcher Ligand den stärksten *trans*-Einfluss ausübt, ist daher hier ebenfalls nicht möglich.

Für die beiden Komplexe  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(BMeEn)]$  (**15a**) und  $[(PPh_3)_2Pt(Bcat)(BMeEn)]$  (**15g**) wird in den  $^1H$ -NMR-Spektren eine Aufspaltung der Methylenprotonen des Ethylendiaminrückgrats beobachtet. Die zunächst äquivalent erscheinenden vier Protonen ergeben zwei verbreiterte Signale. Dafür kann eine einfache Begründung genannt werden: Das Einnehmen der beiden möglichen Briefumschlagkonformationen des Fünfrings durch die sterische Belastung in der Umgebung des Platinions ausgeschlossen ist, wodurch zwischen äquatorialen und axialen Methylenprotonen unterschieden werden muss. Abbildung 4-4 zeigt die entsprechenden aliphatischen Bereiche der  $^1H$ -NMR-Spektren von **15a** und **15g**.


 Abbildung 4-4: Ausschnitte der  $^1H$ -NMR-Spektren von  $[(PPh_3)_2Pt(Bpin)(BMeEn)]$  (**15a**, links) und  $[(PPh_3)_2Pt(Bcat)(BMeEn)]$  (**15g**, rechts) ( $C_6D_6$ , RT, 500 MHz).

Es ist bekannt, dass Platinkomplexe dazu in der Lage sind, Borylliganden an Dreifachbindungen zu addieren.<sup>[32]</sup> Die Arbeitsgruppe um SUGINOME addierte beispielsweise pinB-Bdan (**IV**) platinkatalysiert an unsymmetrisch substituierte Dreifachbindungen.<sup>[132]</sup> Durch die Verwendung des unsymmetrischen Diborans(4) **IV** wird ein unsymmetrisch substituiertes Alken erhalten. Hierbei kann die Regioselektivität durch den verwandten Katalysator gesteuert werden. Beide Boryleinheiten des Alkens besitzen unterschiedliche Reaktivitäten aufgrund der unterschiedlichen Substituenten der Boratome. In einer nachgelagerten SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung findet die Bindungsknüpfung selektiv an nur einer Boryleinheit statt.<sup>[32,34]</sup> Studien zeigten, dass in der platinkatalysierten Diborierung zunächst ein Platin(II)-bis-borylkomplex aus dem Platin(0)-Präkatalysator und dem eingesetzten Diboran(4) entsteht.<sup>[63,143]</sup> In Anlehnung an diese Studien wurde die platinkatalysierte Addition von **12a** und **12b** an 1-Phenylpropin untersucht (Schema 4-4). SUGINOME *et al.* und auch KLEEBERG *et al.* nutzen für die unsymmetrische Substitution von Alkinen Diaminodialkoxydiboane(4). Es sollte nun untersucht werden, ob auch in der katalysierten Addition von Tetraalkoxydiboranen(4) an Dreifachbindungen eine Regioselektivität zu beobachten ist. Es wurde 1-Phenylpropin verwandt, weil hierbei die möglichen Regioisomere einfach per NMR-Spektroskopie identifiziert werden können. Es wurden 0.3 mol%  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  als Präkatalysator verwandt, um die Ergebnisse mit denen von IVERSON, MARDER und KLEEBERG vergleichen zu können.<sup>[36,63,143]</sup>



Schema 4-4: Katalytische Reaktionen zur Synthese unsymmetrisch substituierter Alkene.

Der Reaktionsfortschritt konnte hier gut mittels GC/MS-Analysen verfolgt werden. Es zeigte sich, dass beide katalysierten Reaktionen zwischen 1-Phenylpropin und **12a** beziehungsweise **12b** bereits nach zweieinhalb Stunden abgeschlossen waren. Nach der Aufarbeitung werden die beiden Isomere **16a/16a'** und **16b/16b'** als beige- bis orangefarbene Öle erhalten, eine Kristallisation der Alkene war nicht möglich. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Isomere **16a/16a'** und **16b/16b'** können das Isomerenverhältnis und die relative Stereochemie bestimmt werden. In Abbildung 4-5 ist exemplarisch das  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum des Isomere **16b/16b'** gezeigt.

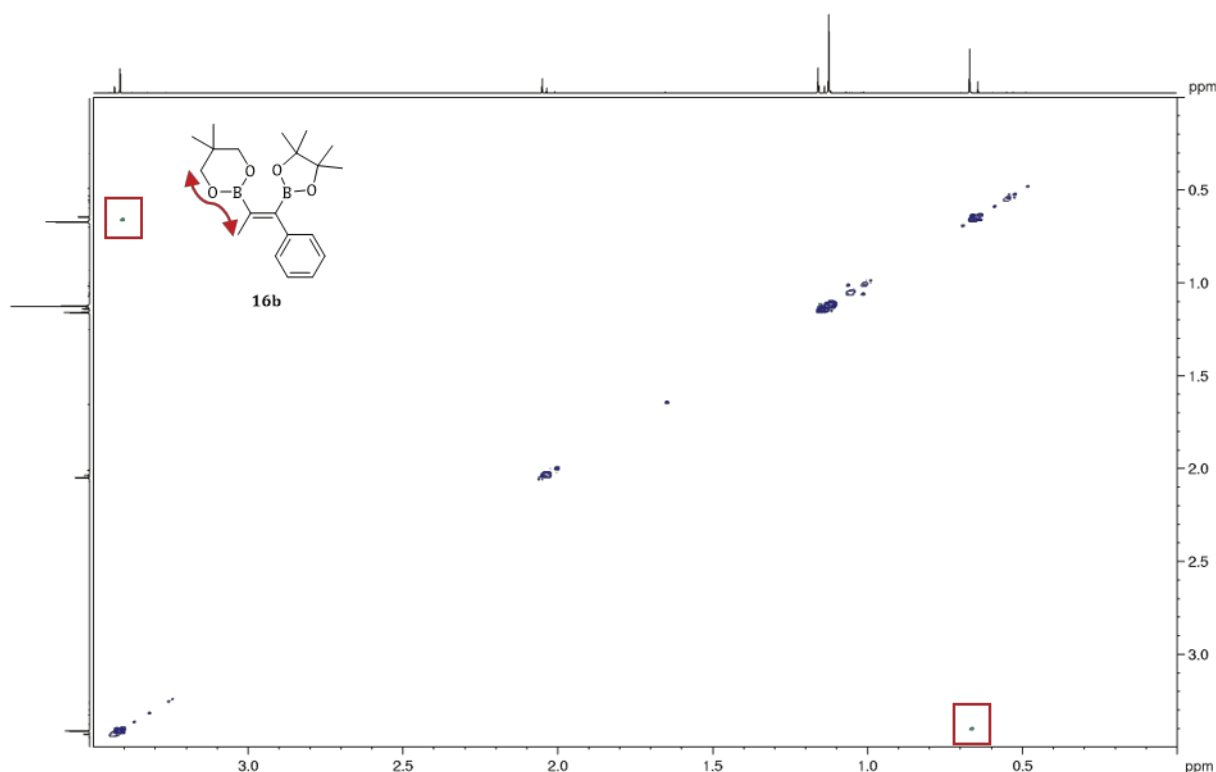


Abbildung 4-5:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum vom Isomerengemisch **16b/16b'** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 500 MHz).

Das Kreuzsignal bei  $\delta = 3.41, 0.67$  ppm zeigt einen Kontakt zwischen der vinyllischen Methylgruppe und den Methylenprotonen des neopB-Substituenten an. Dieses Kreuzsignal erlaubt es, **16b** als Hauptprodukt zu identifizieren. Aus den Integralwerten lässt sich außerdem das Verhältnis der beiden Isomere zueinander ermitteln (Abbildung 4-6).

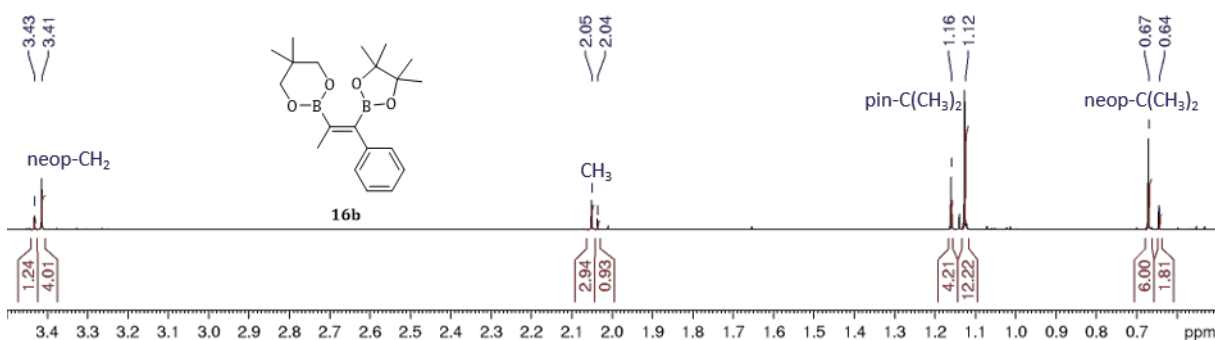


Abbildung 4-6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Isomerengemisch **16b/16b'** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 500 MHz).

So konnte ermittelt werden, dass bei der platinkatalysierten Reaktion von pinB-Bneop (**12b**) mit 1-Phenylpropin die beiden Isomere **16b** und **16b'** in einem Verhältnis von 3:1 erhalten wurden, wobei das Isomer  $(\text{Me})(\text{Bneop})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{Bpin})$  (**16b**) die Hauptkomponente ist. Das Verhältnis der Isomere **16a** und **16a'** aus der Reaktion des Alkins mit pinB-Bcat (**12a**) beträgt 2:1, hierbei ist  $(\text{Me})(\text{Bcat})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{Bpin})$  (**16a**) das Hauptprodukt. Es wird deutlich, dass die Boryleinheit mit dem größeren sterischen Anspruch am methylsubstituierten Kohlenstoffatom gebunden ist. Es besteht

also eine gewisse Selektivität, jedoch können die von SUGINOME *et al.* berichteten Werte von bis zu 99:1 nicht erhalten werden. Eine mögliche Begründung dafür liegt in dem sehr ähnlichen sterischen Anspruch der beiden Borylreste im Diboran. Außerdem wäre es möglich, dass ein diaminodialkoxy-substituiertes Diboran(4) eine höhere Selektivität zeigen könnte. Tatsächlich konnte für die Reaktion von 1-Phenylpropin mit pinB-Bdmab (**Va**) eine Selektivität von 16:1 zugunsten von (Me)(Bdmab)C=C(Ph)(Bpin) gefunden werden.<sup>[36]</sup>

## 4.2. Rhodium(III)-bis-borylkomplexe

Ein bisher wenig erforschtes Gebiet innerhalb der bis-Borylkomplexe ist die Synthese von Rhodiumkomplexen. Eine CCDC-Datenbanksuche<sup>[144]</sup> ergab drei Publikationen, die sich mit Rhodium(III)-bis-borylkomplexen beschäftigen.<sup>[126,135,145]</sup> In Anlehnung an die Synthese von solchen Komplexen nach MARDER *et al.* wurde die oxidative Addition der in Kapitel 3 vorgestellten unsymmetrischen Diborane(4) an  $[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  und  $[(PMe_3)_3Rh(Cl)]$  untersucht.<sup>[135]</sup>

Zunächst soll die Reaktivität von  $[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  gegenüber catB-BMeEn (**14b**) und pinB-Bcat (**12a**) betrachtet werden. Hier wurden zunächst *in situ* NMR-Experimente durchgeführt. In Abbildung 4-7 sind einige  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren dieser Reaktionen dargestellt.

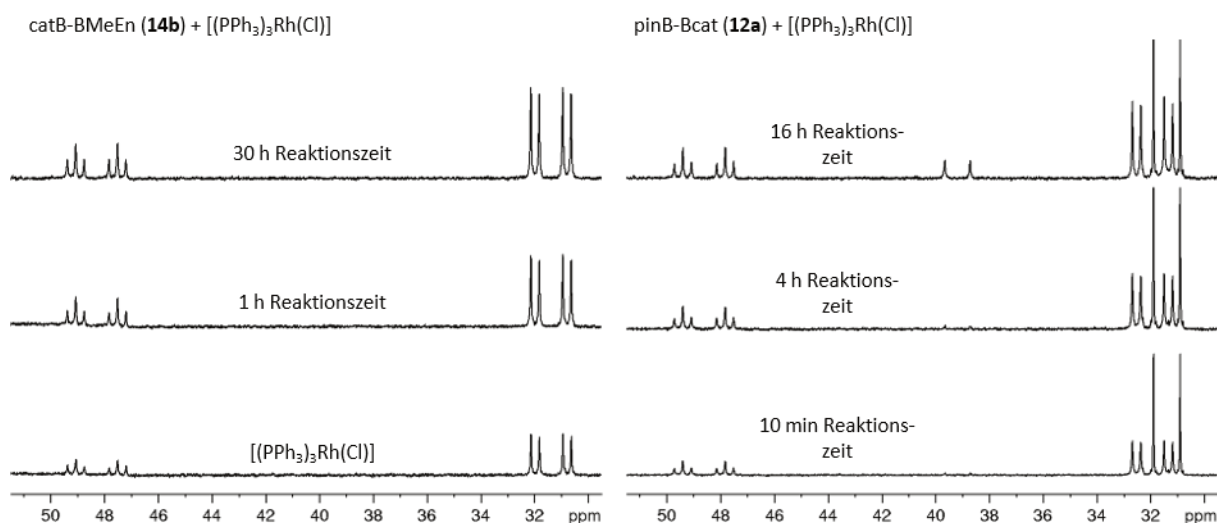
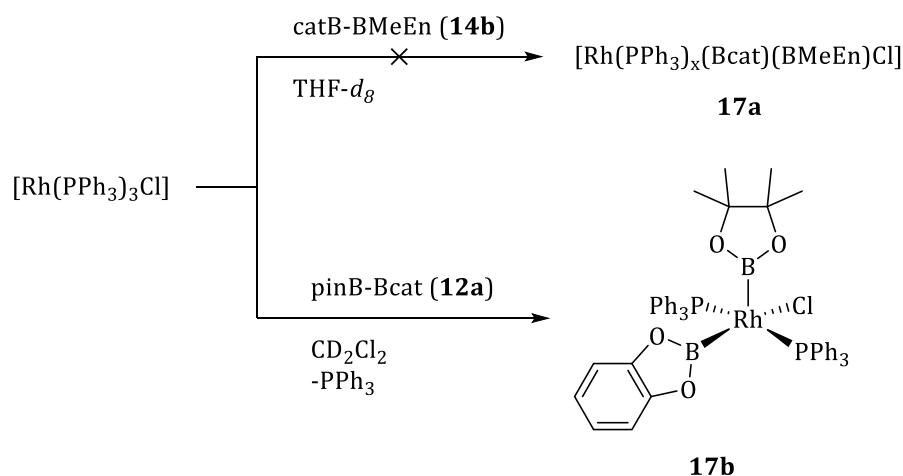


Abbildung 4-7:  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von  $[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  mit catB-BMeEn (**14b**) (links) und pinB-Bcat (**12a**) (rechts) (THF- $d_8$  und  $CD_2Cl_2$ , RT, 300 MHz).

Die auf der linken Seite von Abbildung 4-7 dargestellten  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren zeigen deutlich, dass selbst nach dreißig Stunden keine Reaktion zwischen  $[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  und catB-BMeEn (**14b**)

stattfindet. Im Gegensatz dazu kann im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach vier Stunden Reaktionszeit zwischen  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$  und pinB-Bcat (**12a**) ein neues Dublett bei  $\delta = 39$  ppm beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass eine Reaktion in Richtung des neuen Rhodium(III)-bis-borylkomplexes (**17b**) stattfindet (Schema 4-5).



Schema 4-5: Synthese neuer Komplexe der Art  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{B}(\text{OR})_2)(\text{B}(\text{ER}')_2)\text{Cl}]$  (**17**).

Wenige Kristalle von **17b** als Solvat  $\text{17b} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{3.53} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.64}$  konnten aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Lösung der Reaktionsmischung in Dichlormethan bei  $-40^\circ\text{C}$  gewonnen werden.  $\text{17b} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{3.53} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.64}$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$  (Abbildung 4-8).

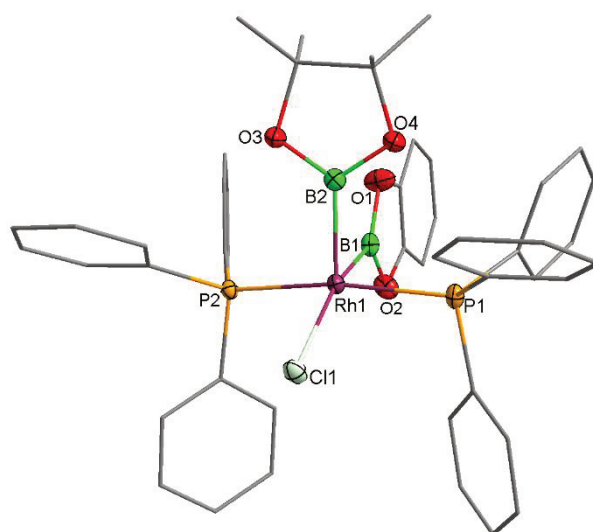
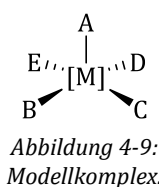


Abbildung 4-8: Struktur von **17b** aus  $\text{17b} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{3.53} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.64}$ ;  $d(\text{17b})/\text{\AA}$ : B1-Rh1 1.9966(18), B2-Rh1 1.9958(18), B1-B2 2.491(3),  $\angle(\text{17b})/^\circ$ : B2-Rh1-B1 77.19(8).

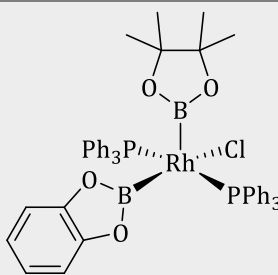
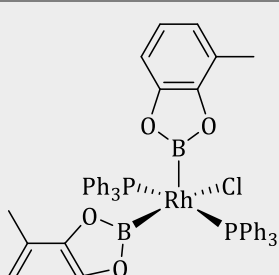
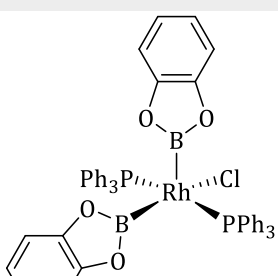
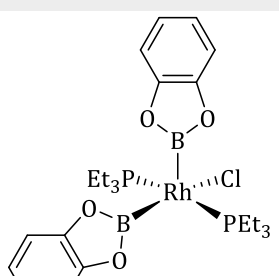
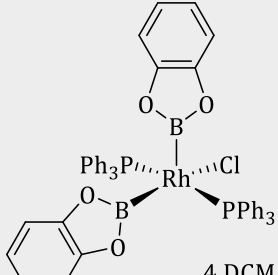
Auch hier wird, wie schon bei den bereits vorgestellten Platinkomplexen auf Seite 83 ff., ein kleiner Bor-Rhodium-Bor-Winkel und ein kurzer Bor-Bor-Abstand beobachtet. In einer idealen quadratischen Pyramide liegt der Winkel zwischen den axialen und äquatorialen Liganden bei  $90^\circ$ , in dem hier beschriebenen Komplex **17b**·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>3.53</sub>·(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>0.64</sub> liegt der Bor-Rhodium-Bor-Winkel bei  $77.19(8)^\circ$ . Dies – in Kombination mit dem geringen Bor-Bor-Abstand von etwa 2.5 Å – lässt erneut die Vermutung zu, dass auch in **17b**·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>3.53</sub>·(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>0.64</sub> eine Bor-Bor-Wechselwirkung oder eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung vorliegt, wie es MARDER *et al.* für den Cobalt-Modellkomplex [(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Co(B(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>))<sub>2</sub>] beschreiben.<sup>[65]</sup> Da es jedoch nicht möglich war, eine größere Menge dieses Komplexes zu isolieren, war eine weitergehende Untersuchung leider nicht möglich.



Zur Unterscheidung zwischen quadratisch-pyramidalen und trigonal-bipyramidalen Komplexen wurde 1984 von ADDISON *et al.* ein geometrischer Parameter  $\tau$  eingeführt.<sup>[146]</sup> Für einen Komplex [M(A)(B)(C)(D)(E)] (Abbildung 4-9) werden die zwei größten Ligand-Metall-Ligand-Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  gesucht, wobei  $\beta$  der größere der beiden Winkel ist. Der geometrische Parameter ist definiert als  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ . Daraus ergibt sich eine Skala, bei der  $\tau = 0^\circ$  die ideale quadratische Pyramide und  $\tau = 1^\circ$  die ideale trigonale Bipyramide beschreibt.<sup>[146]</sup> An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass dieser Wert mit Vorsicht behandelt werden muss, da beispielsweise der Winkel zwischen dem axialen Liganden und den äquatorialen Liganden in der quadratischen Pyramide nicht berücksichtigt wird. Nichtsdestotrotz sollen die  $\tau$ -Werte der vier literaturbekannten Rhodiumkomplexe von MARDER *et al.* und des hier vorgestellten Komplexes [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Rh(Bcat)(Bpin)(Cl)] (**17b**) miteinander verglichen werden.<sup>[135,145]</sup> Neben dem  $\tau$ -Wert ist wieder auch der Bor-Rhodium-Bor-Winkel von Interesse. Beide Parameter sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.<sup>[135,145]</sup>



Tabelle 4-4:  $\tau$ -Werte und Bor-Rhodium-Bor-Winkel.<sup>[135,145]</sup>

Verbindung / Parameter	$\tau / ^\circ$	B-Rh-B / $^\circ$	Verbindung / Parameter	$\tau / ^\circ$	B-Rh-B / $^\circ$
 <b>17b</b>	0.068	77.19(8)		0.178	80.9(5)
 3 DCE	0.107	79.0(3)		0.301	75.3(1)
 4 DCM	0.128	78.9(2)			

Anhand der  $\tau$ -Werte lässt sich feststellen, dass innerhalb der Reihe der Rhodium(III)-bis-borylkomplexen die Abweichung von einer idealen quadratischen Pyramide stark zunimmt. Die beiden Eckpunkte der Skala bilden der hier vorgestellte Komplex **17b**·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>3.53</sub>·(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>0.64</sub> und [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Rh(Bcat)<sub>2</sub>(Cl)].<sup>[135]</sup> Die stärkste Verzerrung ist in dem Triethylphosphin-Derivat zu beobachten. Der  $\tau$ -Wert für **17b**·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>3.53</sub>·(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>0.64</sub> liegt hingegen deutlich unter dem der übrigen bisher bekannten Rhodiumkomplexe.<sup>[135,145]</sup> Das deutet darauf hin, dass das eingesetzte Diboran(4) einen Einfluss auf die Geometrie des Komplexes im Festkörper hat. Wie schon bei den vorgestellten Platinkomplexen wird auch in allen Rhodiumkomplexen ein kleiner Bor-Rhodium-Bor-Winkel beobachtet.<sup>[135,145]</sup> Die Abweichung von 90° in einer idealen quadratischen Pyramide zwischen dem axialen und den äquatorialen Liganden fällt jedoch etwas geringer aus als in den beschriebenen Platinkomplexen.<sup>[135,145]</sup> Trotzdem kann eine Interaktion der beiden Boratome wieder von Bedeutung sein. Vor allem der eher kurze Bor-Bor-Abstand von 2.491(3) Å deutet auf eine solche Interaktion hin. Dieser ist auch wieder deutlich kleiner als der doppelte van-der-Waal-Radius<sup>[142]</sup> aber auch deutlich größer als der doppelte Kovalenzradius<sup>[3]</sup> von Bor. Auch hierbei könnten theoretische Berechnungen diese Annahme untermauern.

Da catB-BMeEn (**14b**) keine Reaktivität gegenüber  $[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  zeigte und der entstandene Komplex  $[(PPh_3)_2Rh(Bcat)(Bpin)Cl]$  (**17b**) nur in unzureichendem Maße erhalten werden konnte, wurden keine weiteren Untersuchungen zur Synthese von Komplexen der Art  $[(PPh_3)_2Rh(B(OR)_2)(B(ER')_2)Cl]$  (**19**) durchgeführt. Stattdessen wurde  $[(PMe_3)_3Rh(Cl)]$  als zweites Startmaterial herangezogen. Hier wurde die Reaktion zwischen pinB-Bcat (**14a**) und  $[Rh(PMe_3)_3Cl]$  untersucht, da für die übrigen Diborane(4) (**11a-c**, **12a**, **12b**, **14a** und **14c**) keine Reaktivität erwartet wurde. Unter diesen unsymmetrischen Diboranen(4) ist **14a** im Vergleich am elektronenärmsten und somit am reaktivsten. Die meisten der bekannten Borylkomplexe sind auf catecholsubstituierte Borylliganden beschränkt, da hier auch eine hohe Reaktivität aufgrund der elektronischen Umgebung der Boratome beobachtet wird. <sup>[126,135,145]</sup> Im *in situ* NMR-Experiment zeigte sich, dass eine Reaktion zwischen  $[(PMe_3)_3Rh(Cl)]$  und pinB-Bcat (**14a**) stattfindet, jedoch nur langsam. In  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren konnten neue Signale bei einer für Rhodium(III)-bis-Borylkomplexe typischen chemischen Verschiebung beobachtet werden (vgl. Abbildung 4-10  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR Spektrum nach neunzehn Stunden Reaktionszeit). <sup>[126,135,145]</sup> Da nach neunzehn Stunden Reaktionszeit noch sichtbare Mengen des tiefroten kristallinen Rhodium-Eduktes als Feststoff zu beobachten waren, wurde die Lösung im NMR-Rohr für zehn Minuten mit Ultraschall behandelt. Bei der anschließenden NMR-Messung konnte ein vollständiger Umsatz erkannt werden (Abbildung 4-10, oben).

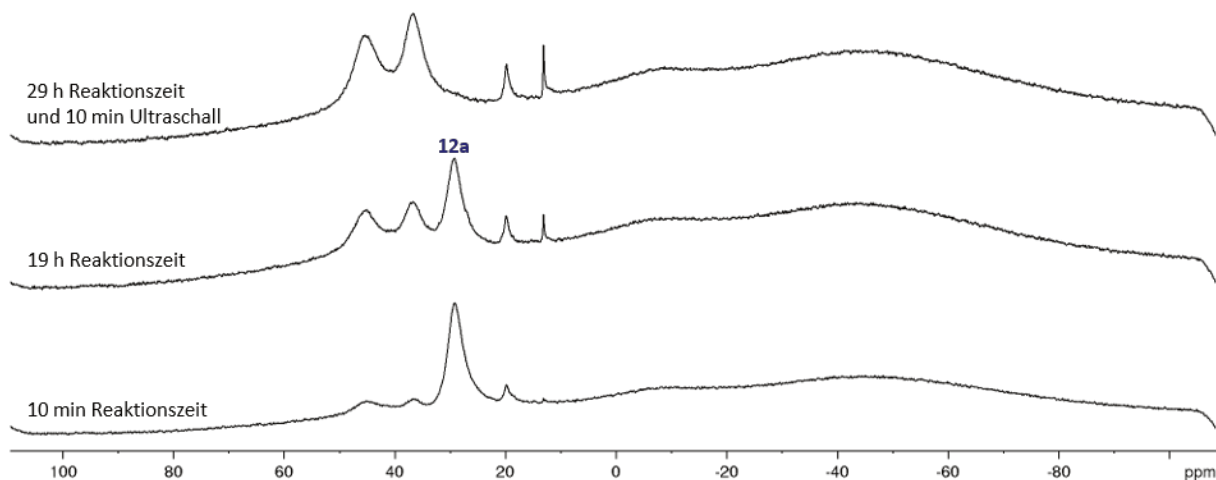
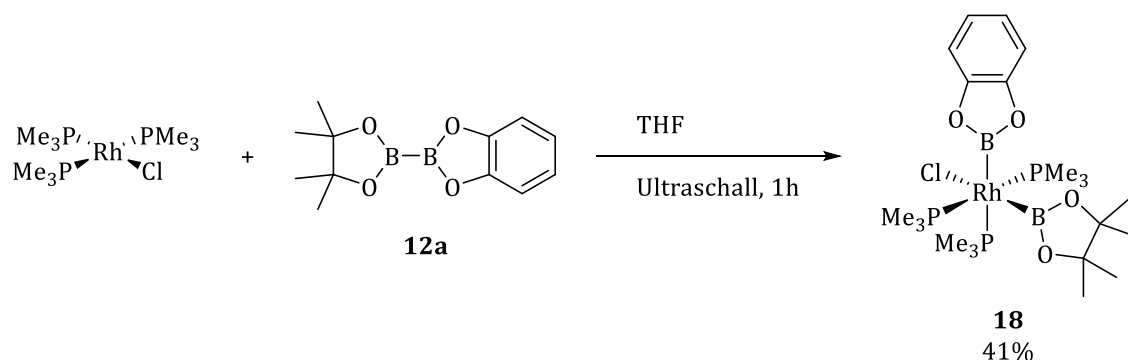


Abbildung 4-10: NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(PMe_3)_3Rh(Cl)]$  mit pinB-Bcat (**12a**) ( $^{11}B\{^1H\}$ -NMR, THF- $d_8$ , RT, 96 MHz).

Im präparativen Maßstab wurde der Reaktionskolben dann für eine Stunde in ein eisgekühltes Ultraschallbad gebracht. Nach Filtration und Umkristallisation aus THF kann  $[(PMe_3)_3Rh(Bpin)(Bcat)Cl]$  (**18**) mit einer Ausbeute von 41% erhalten werden.



Schema 4-6: Synthese von  $[(PMe_3)_3Rh(Bpin)(Bcat)Cl]$  (**18**).

Einkristalle von  $[(PMe_3)_3Rh(Bpin)(Bcat)Cl]$  (**18**·( $C_5H_{12}$ )<sub>0.5</sub>) werden durch Verdampfen einer Lösung des isolierten Feststoffes in THF erhalten, **18**·( $C_5H_{12}$ )<sub>0.5</sub> kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp *Pbcn* als farblose Würfel (Abbildung 4-11).

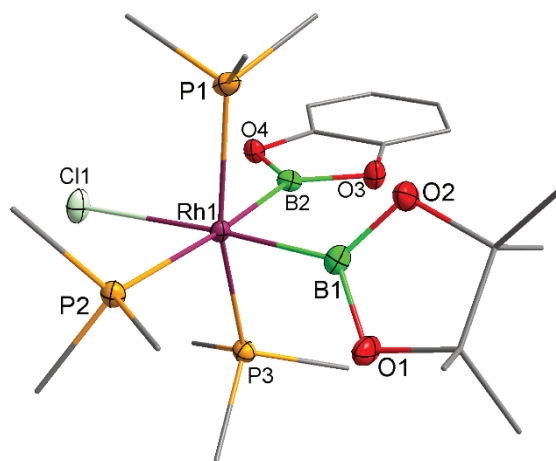


Abbildung 4-11: Struktur von **18** aus **18**·( $C_5H_{12}$ )<sub>0.5</sub> im Kristall;  $d(\mathbf{18})/\text{\AA}$ : B1-Rh1 2.015(3), B2-Rh1 2.054(3), B1-B2 2.857(4),  $\angle(\mathbf{18})/^\circ$ : B2-Rh1-B1 89.2(1).

Interessant ist, dass hierbei die Bildung des verzerrt oktaedrischen Komplexes *mer*- $[(PMe_3)_3Rh(Bpin)(Bcat)Cl]$  (**18**·( $C_5H_{12}$ )<sub>0.5</sub>) beobachtet wird. Dies trifft für die erhaltene Festkörperstruktur zu und kann auch anhand der Integralwerte im  $^1H$ -NMR-Spektrum nachvollzogen werden. Bei der Reaktion von  $[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  mit pinB-Bcat (**12a**) kommt es hingegen zur Dissoziation eines Phosphinliganden.

Bisher ist kein Rhodium(III)-tris-phosphin-bis-borylkomplex bekannt. Daher können die erhaltenen Bindungswinkel und -längen nicht mit Literaturdaten verglichen werden. In Komplex **18** wird im Vergleich mit den bis jetzt vorgestellten Komplexen der größte Bor-Metall-Bor-Winkel beobachtet. Dieser liegt mit  $89.2(1)^\circ$  nur minimal unterhalb der idealen  $90^\circ$  in einem oktaedrischen Komplex. Auch der Bor-Bor-Abstand ist hier deutlich größer als in allen anderen hier diskutierten Komplexen. Eine Bor-Bor-Interaktion in Komplex **18**·( $C_5H_{12}$ )<sub>0.5</sub> ist daher eher unwahrscheinlich.

Sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden verbreiterte Signale beobachtet. Für diesen verzerrt oktaedrischen Komplex können zwei verschiedene Signale für die axial und äquatorial gebundenen Phosphanliganden erwartet werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird jedoch nur ein Signal mit einem Integralwert von 27 Protonen beobachtet. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden wiederum zwei breite Signale erhalten. Aufgrund der Verbreiterung der Signale wurden NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. (Abbildung 4-12).

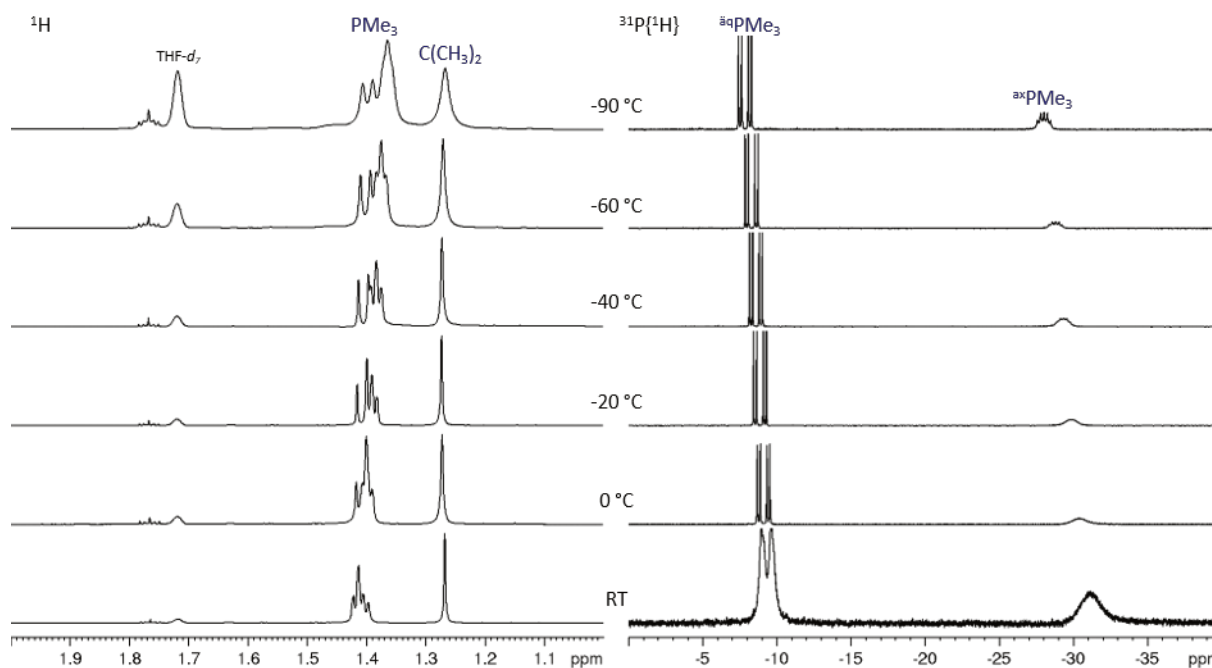


Abbildung 4-12: VT-NMR-Spektren von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Bcat})(\text{Cl})]$  (**18**) ( $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , THF- $d_8$ , RT bis -90 °C, 400 MHz und 162 MHz).

Mit langsamen Absenken der Temperatur können zwei Dinge beobachtet werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann zum einen erkannt werden, wie sich das breite Multiplett bei  $\delta = 1.41$  ppm in zwei Signale aufteilt. Zugleich wird jedoch eine Verbreiterung der Signale beobachtet. In dem untersuchten Temperaturbereich können keine zwei voneinander getrennte, scharfe Signale beobachtet werden. Die Veränderung der Signale gibt jedoch einen Hinweis darauf, dass für die zwei unterschiedlichen Typen von Phosphinliganden zwei Signale entstehen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann zum anderen erkannt werden, wie die zwei für die nicht äquivalenten Phosphoratome verbreiterten Signale durch das Abkühlen schärfer werden. Bei Raumtemperatur sind diese verbreitert, sodass eine Bestimmung von Kopplungskonstanten nicht möglich ist. Durch das Absenken der Temperatur werden beide Signale tatsächlich schärfer. Jedoch reicht auch hier der Temperaturbereich nicht aus, um ein eindeutig auszuwertendes Signal zu erhalten. Mithilfe eines simulierten Spektrums war es aber möglich, die

chemischen Verschiebungen und die Phosphor-Phosphor- und Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten zu  $\delta = -28.3$  ppm (dt,  $J_{P-P} = 34.6$  Hz,  $J_{Rh-P} = 73.6$  Hz,  $^a\text{q-P}(\text{CH}_3)_3$ ) und  $-8.0$  ppm (dd,  $J_{P-P} = 34.6$  Hz,  $J_{Rh-P} = 105.5$  Hz,  $^a\text{x-P}(\text{CH}_3)_3$ ) zu bestimmen.

In beiden erhaltenen Rhodiumkomplexen **17b** und **18** befindet sich der Chloridoligand *trans* zu einem der Borylliganden. Dies liegt daran, dass Halogenidliganden einen deutlich geringeren *trans*-Einfluss aufweisen als Phosphinliganden. Durch die beobachtete Anordnung der Liganden wird vermieden, dass zwei Liganden mit einem starken *trans*-Einfluss zweimal einander gegenüber liegen. Interessant ist, dass in Komplex **17b** der Bcat-Ligand und in Komplex **18** der Bpin-Ligand *trans* zum Chloridoliganden steht. Dies deutet – wie schon in den Platinkomplexen beobachtet – darauf hin, dass die hier untersuchten Borylliganden einen ähnlich großen *trans*-Einfluss ausüben.

### 4.3. Struktureller Vergleich verschiedener synthetisierter bis-Borylkomplexe

Während all der Untersuchungen zu koordinationschemischen Verbindungen der neu synthetisierten Borylkomplexe war eine Besonderheit immer wieder auffällig: ein kleiner Bor-Bor-Abstand und damit einhergehend ein geringer Bor-Metall-Bor-Winkel. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, gibt es Berechnungen für einen Modellkomplex  $[(\text{PH}_3)_3\text{Co}(\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2))_2]$ . Diese DFT-Berechnungen zeigen ein Bor-Cobalt-Bor-Orbital, was für eine drei-Zentren-zwei-Elektronen Bindungssituation spricht. Im Falle der hier vorgestellten Komplexe **15a,d-h**, **17b** und **18** wird fast immer ein Bor-Bor-Abstand von weniger als dem Doppelten des van-der-Waals-Radius beobachtet.<sup>[142]</sup> Auch weichen die Winkel in den beobachteten Molekülstrukturen stark von den ideal anzunehmenden Winkeln der jeweils gebildeten Strukturen ab. In

Tabelle 4-5 sind diese Beobachtungen zusammengefasst.

Tabelle 4-5: Ausgewählte Bor-Bor-Abstände und Winkel synthetisierter Komplexe.

	<b>15a</b> ·(THF) <sub>1.5</sub>	<b>15d</b> ·(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	<b>15e</b>	<b>15f</b>	<b>15g</b>	<b>15h</b> ·(THF)	<b>17b</b> ·(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>0.64</sub>	<b>18</b> ·(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>0.5</sub>
<b>Bor-Bor-Abstand / Å</b>	2.430(6)	2.457(8)	2.532(5)	2.443(2)	2.484(2)	2.485(2)	2.491(3)	2.857(4)
<b>Bor-Metal-Bor-Winkel / °</b>	71.9(1)	73.2(2)	75.1(1)	72.55(6)	73.51(7)	76.2(1)	77.19(8)	89.2(1)

Aus diesen gesammelten Daten geht hervor, dass in fast allen Fällen zumindest von einer Interaktion der beiden Borylliganden im Komplex ausgegangen werden kann. Dafür spricht, dass die Bor-

Bor-Abstände und Bor-Metall-Bor-Winkel sehr klein sind und von einer idealen Anordnung im Komplex abweichen. Einzig in Verbindung **18**·(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>0.5</sub> werden größere Werte beobachtet. Um eine endgültige Entscheidung zu treffen, ob Bor-Bor-Interaktionen vorhanden sind, müssten für diese Komplexe beispielsweise Elektronendichtemessungen oder DFT-Berechnungen durchgeführt werden.

## 5. Cobaltborylkomplexe

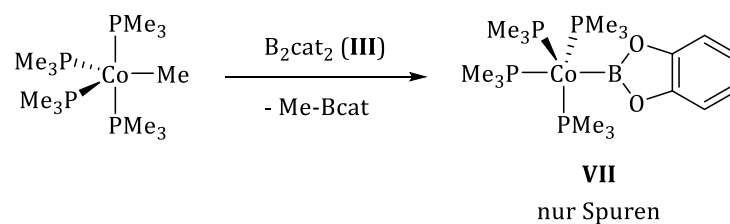
Seit dem Jahr 2010 werden Cobaltborylkomplexe als Intermediate in einer Vielzahl von Reaktionen – beispielsweise Borierungen durch C-H-Aktivierung oder der Aktivierung von H<sub>2</sub> – erforscht.<sup>[127,128,147–150]</sup> Neben diesen Untersuchungen wurden aber auch Cobaltkomplexe zur Untersuchung der Struktur und weiterer chemischer Eigenschaften synthetisiert, welche in mono-Boryl-<sup>[127,128,147–150,151]</sup> und bis-Borylkomplexe<sup>[65,136]</sup> unterschieden werden können. Da das Feld der unsymmetrischen Diboran(4)-Verbindungen bisher noch weitgehend unerforscht ist, gibt es noch keine unsymmetrischen Cobalt-bis-borylkomplexe. Generell sind Cobaltborylkomplexe weitgehend auf den Bcat-Liganden beschränkt.<sup>[65,136]</sup> Außerdem werden Diborane(4) in nur vier dieser Veröffentlichungen als Edukte genutzt.<sup>[65,127,128]</sup> Daher ergibt sich hier ein neues und spannendes Forschungsfeld auf Grundlage der in Kapitel 3 vorgestellten unsymmetrischen Diboran(4)-Derivate **11a-c**<sup>[100]</sup>, **12a**, **12b**, **14a** und **14b**.

### 5.1. Synthese und Reaktivität von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (VII) und

#### [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (20)

#### 5.1.1. Mono-Borylkomplexe

Angelehnt an eine Veröffentlichung von MARDER *et al.* sollte die Reaktivität der neu synthetisierten Diboran(4)-Verbindungen gegenüber [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] untersucht werden.<sup>[65,152]</sup> Sie beschreiben die Synthese des mono-Borylkomplexes [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**VII**) ausgehend von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**). Außerdem wird Signalen in NMR-Spektren berichtet, die Hinweise auf tris-Borylkomplex (**20**) lieferten. Durch oxidative Addition der vorgestellten unsymmetrischen Diborane(4) an [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**VII**) scheinen tris-Borylkomplexe mit drei verschiedenen Borylliganden möglich. Es musste jedoch erst eine geeignete Vorschrift zur Darstellung von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**VII**) gefunden werden. MARDER *et al.* berichten von der Synthese des Komplexes **VII** durch Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] mit B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) in *n*-Hexan mit nur geringen Ausbeuten, begleitet von der Bildung eines grünen Nebenproduktes (Schema 5-1).



Schema 5-1: Synthese von **VII** nach MARDER et al.<sup>[65]</sup>

Es ergeben sich zwei Fragestellungen:

- Kann die Ausbeute durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen erhöht werden?
- Worum handelt es sich bei dem grünen Nebenprodukt?

Zunächst soll geklärt werden, wie die Reaktionsführung optimiert werden kann. Die Literaturvorschrift sieht vor, beide Edukte in *n*-Hexan bei Raumtemperatur zusammenzufügen. Dabei wird sofort das Auftreten eines grünen Niederschlages beobachtet. Da sich  $B_2cat_2$  (**III**) nur sehr schlecht in Kohlenwasserstoffen löst, wurde die Reaktion in THF durchgeführt. Hierbei wird kein grüner Niederschlag beobachtet, lediglich die Reaktionslösung färbte sich grün. Nach vier Stunden Reaktionszeit und Extraktion mit *n*-Pentan kann  $[(PMe_3)_4Co(Bcat)]$  (**VII**) in guten Ausbeuten (75%) erhalten werden.

Auch die zweite Frage worum es sich bei dem grünen Niederschlag handelt, konnte im gleichen Zuge beantwortet werden. Nach der Extraktion des Rohproduktes mit *n*-Pentan bleibt ein hellgrüner Rückstand zurück. Dieser konnte aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Lösung in THF bei  $-40\text{ °C}$  umkristallisiert werden. Innerhalb von zirka sechzehn Stunden bildeten sich grüne nadelförmige Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Struktur zeigt  $[Co(PMe_3)_4][catBMe_2]$  (**19**) als Nebenprodukt der Reaktion von  $[(PMe_3)_4Co(Me)]$  mit  $B_2cat_2$  (**III**) (Abbildung 5-1).

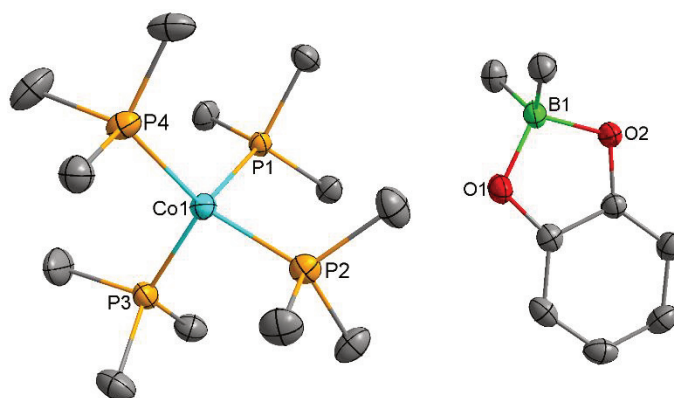
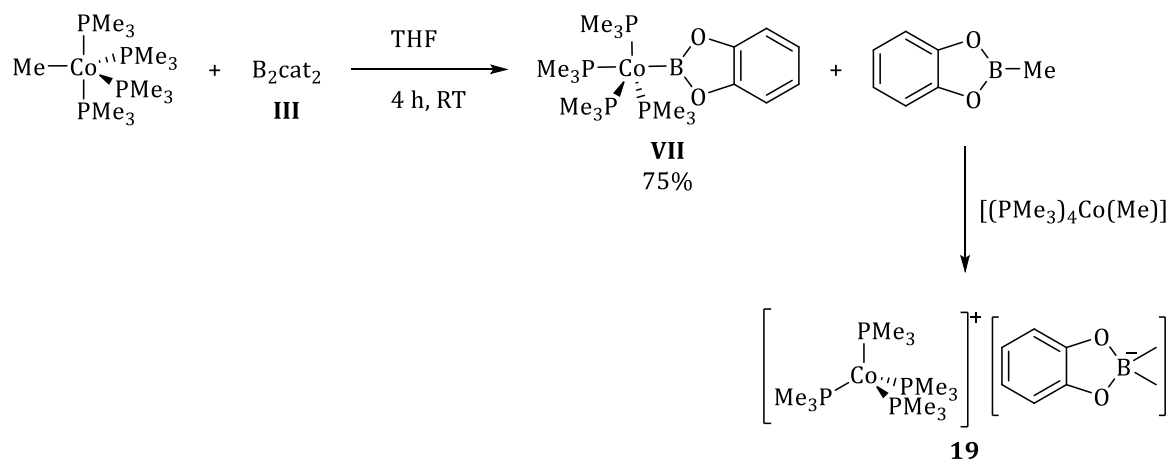


Abbildung 5-1: Struktur des Nebenproduktes  $[Co(PMe_3)_4][catBMe_2]$  (**19**) im Kristall.



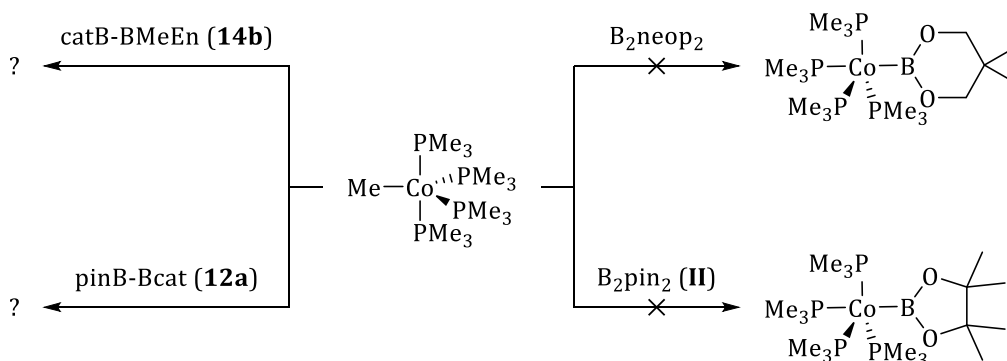
$[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4][\text{catBMe}_2]$  (**19**) kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp *Cc*. Die Bildung dieses Salzes lässt sich mithilfe des Reaktionsverlaufes für die Bildung des Komplexes **VII** erklären (Schema 5-2).



Schema 5-2: Reaktionsverlauf zur Bildung des Nebenproduktes **19**.

Zunächst wird durch Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**)  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) gebildet, als Nebenprodukt entsteht hierbei  $\text{catB-Me}$ . Wenn nun die Konzentration an  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) gering ist wie in *n*-Hexan, da hier die Löslichkeit von **III** nur gering ist, kann  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  nicht damit abreagieren, sondern reagiert stattdessen mit  $\text{catB-Me}$  zum Nebenprodukt  $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4][\text{catBMe}_2]$  (**19**). Um der Bildung dieses Nebenproduktes entgegenzuwirken, wurde im weiteren Verlauf das in vergleichsweise viel THF gelöste  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  zu einer ähnlich verdünnten Lösung von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) ebenfalls in THF gegeben. Zwar ist weiterhin eine Grünfärbung der Reaktionslösung zu beobachten, jedoch zeigt die erzielte Ausbeute von 75%, dass diese Nebenreaktion weitgehend unterbunden wurde.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Reaktivität von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  gegenüber  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**),  $\text{B}_2\text{neop}_2$ ,  $\text{pinB-Bcat}$  (**12a**) und  $\text{catB-BMeEn}$  (**14b**) untersucht (Schema 5-3).



Schema 5-3: Untersuchte Reaktionen von  $[(PMe_3)_4Co(Me)]$  mit verschiedenen Diboranen(4).

Für die beiden symmetrischen Diborane(4)  $B_2pin_2$  (**II**) und  $B_2neop_2$  wird selbst nach mehrstündigem Erhitzen keine Reaktion beobachtet. Abbildung 5-2 zeigt exemplarisch einige  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren und den aliphatischen Bereich einiger  $^1H$ -NMR-Spektren der Reaktion von  $[(PMe_3)_4Co(Me)]$  mit  $B_2neop_2$ .

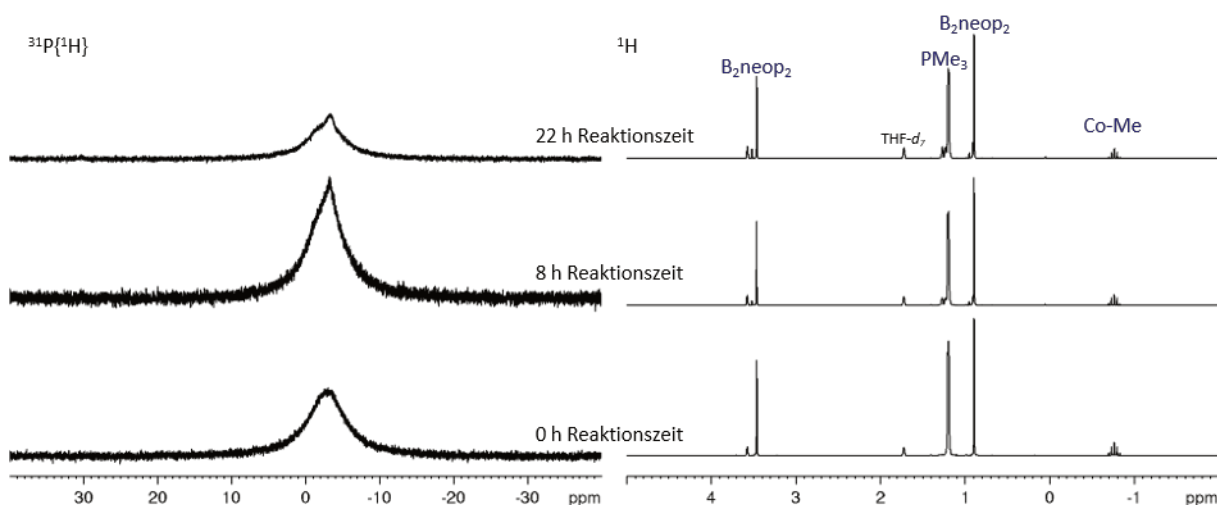


Abbildung 5-2: NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(PMe_3)_4Co(Me)]$  mit  $B_2neop_2$  ( $^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $THF-d_8$ , RT, 300 MHz, 121.5 MHz).

In den Spektren ist deutlich zu erkennen, dass auch nach 22 Stunden keine merkliche Reaktion stattgefunden hat. Lediglich das Signal bei  $\delta = -3$  ppm im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ändert sich leicht. Dies könnte jedoch an der beginnenden Zersetzung von  $[(PMe_3)_4Co(Me)]$  liegen. Auch im  $^1H$ -NMR-Spektrum können nur wenig Veränderungen erkannt werden. Da das Signal der Cobalt-Methylgruppe bei  $\delta = -0.76$  ppm noch immer zu beobachten ist, ist zu erkennen, dass keine Reaktion stattfindet, auch ist kein neues Signal für die Methylgruppe im Nebenprodukt neopB-Me zu erkennen.

Die NMR-Versuche mit pinB-Bcat (**12a**) und catB-BMeEn (**14b**) wiesen hingegen darauf hin, dass die Bildung eines neuen Cobaltborylkomplexes stattfindet. Abbildung 5-3 zeigt vergleichende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rohproduktes der Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  mit pinB-Bcat (**12a**).

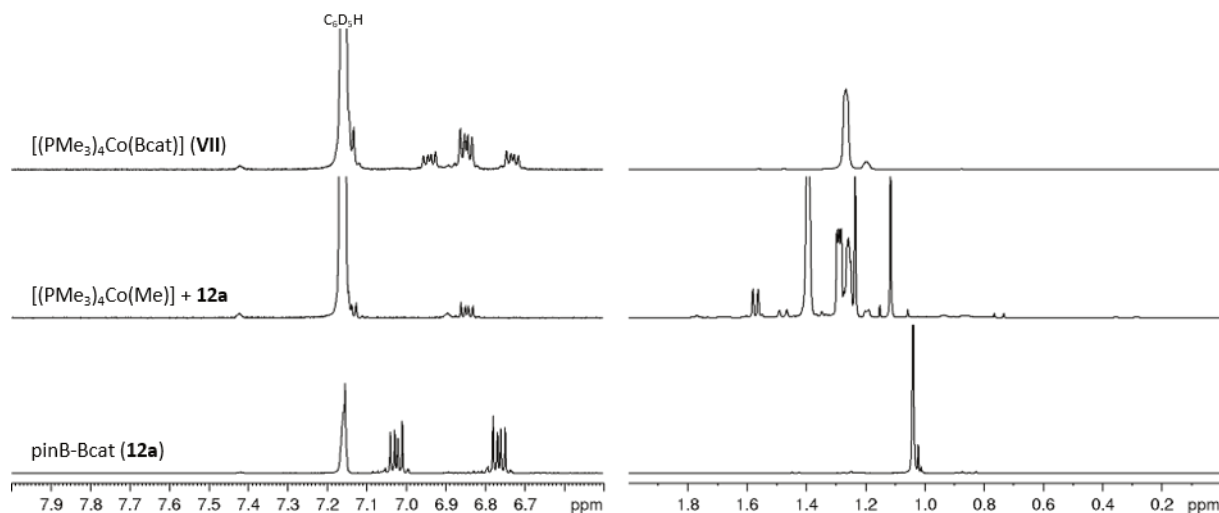


Abbildung 5-3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  mit pinB-Bcat (**12a**) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

Aus dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **12a**, dem Rohprodukt der Reaktion von **12a** mit  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  und dem Bcat-Komplex **VII** sind einige Schlussfolgerungen zu ziehen. Zum einen ist zu erkennen, dass das eingesetzte Diboran(4) nicht mehr vorhanden ist. Dies kann vor allem an dem Signal der Pinakolprotonen des Edukts bei  $\delta = 1.04$  ppm nachvollzogen werden. Im Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) ist zu erkennen, dass **VII** auch durch Reaktion von **12a** mit  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  erhalten wird. Da die Synthese von **VII** aber schon ausgehend von dem kommerziell erhältlichen  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) optimiert werden konnte, stellt dieser Reaktionsweg keine Verbesserung dar. Außerdem sind weitere Nebenprodukte vorhanden, die auf eine schlechtere Selektivität beziehungsweise Zerfallsreaktionen hindeuten.

In Abbildung 5-4 sind analog die erhaltenen Spektren der Reaktion von **14b** mit  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  gezeigt.

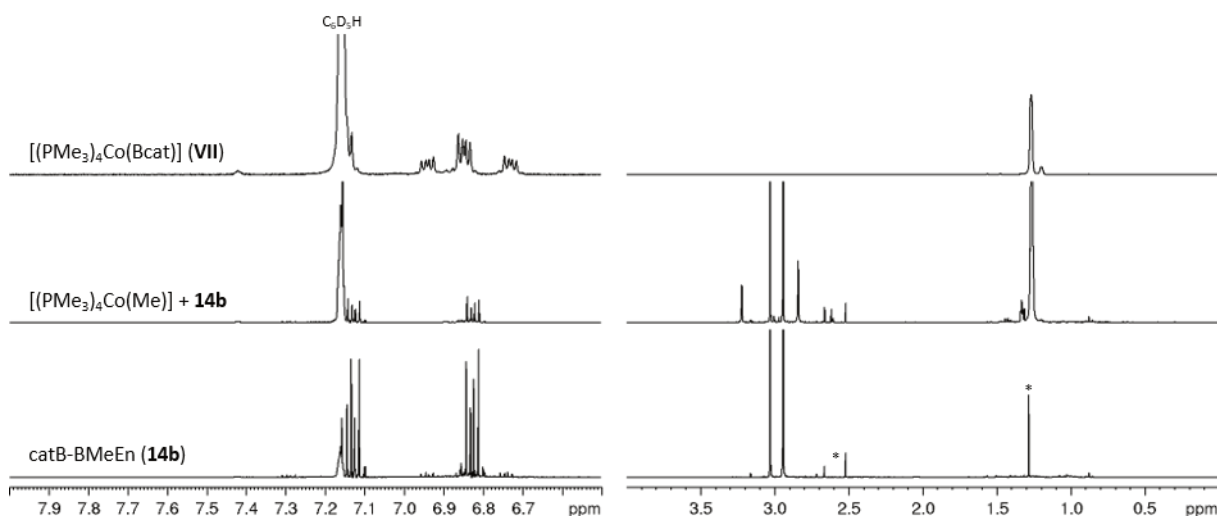


Abbildung 5-4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zur Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] mit catB-BMeEn (**14b**), \*: Verunreinigungen (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT, 300 MHz).

Anders als bei der Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] mit pinB-Bcat (**12a**) können hier noch die Signale von unumgesetzten catB-BMeEn (**14b**) beobachtet werden. Es sind aber auch neue Signale bei  $\delta = 2.84$  ppm und  $\delta = 3.22$  ppm vorhanden. Im Vergleich mit dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**VII**) kann außerdem erkannt werden, dass das Signal der Methylprotonen der PMe<sub>3</sub>-Liganden bei derselben chemischen Verschiebung ( $\delta = 1.28$  ppm) erscheinen. Es ist nicht eindeutig festzustellen, ob sich **VII** oder ein neuer Komplex [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(BMeEn)] gebildet hat, in jedem Fall erfolgt die Komplexbildung nur in geringem Maße.

Es kann zusammengefasst werden, dass die Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] mit B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) und pinB-Bcat (**12a**) zum gleichen Borylkomplex [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] (**VII**) führt. Für catB-BMeEn (**14b**) wird hingegen – wenn überhaupt – die Bildung eines Cobaltborylkomplexes nur in geringen Mengen beobachtet. Die Synthese von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**VII**) konnte durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen deutlich optimiert werden.

### 5.1.2. Tris-Borylkomplexe

Analog zu [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(Bcat)<sub>3</sub>] (vgl. Abbildung 1-12, Seite 13) versuchten MARDER *et al.* auch den entsprechenden tris-Borylkomplex [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (**20**) zu synthetisieren. Sie konnten jedoch nur von einem neuen Signal bei  $\delta = 51$  ppm im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum berichten.<sup>[65]</sup> Da auch hier mit Toluol ein Lösungsmittel verwandt wurde, in dem sich B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) nicht gut löst, sollte diese Reaktion nun noch einmal untersucht werden.

In einem ersten Versuch zur Synthese von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (**20**) wurde [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)] mit zwei Äquivalenten B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) in THF zur Reaktion gebracht, das Gemisch für sechs Stunden bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Da sich  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) sehr gut in *n*-Pentan löst, wurde das erhaltene Rohprodukt mit diesem Lösungsmittel extrahiert. Hierbei blieb ein heller Rückstand zurück. Abbildung 5-5 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowohl des getrockneten Extrakts als auch des Rückstandes.

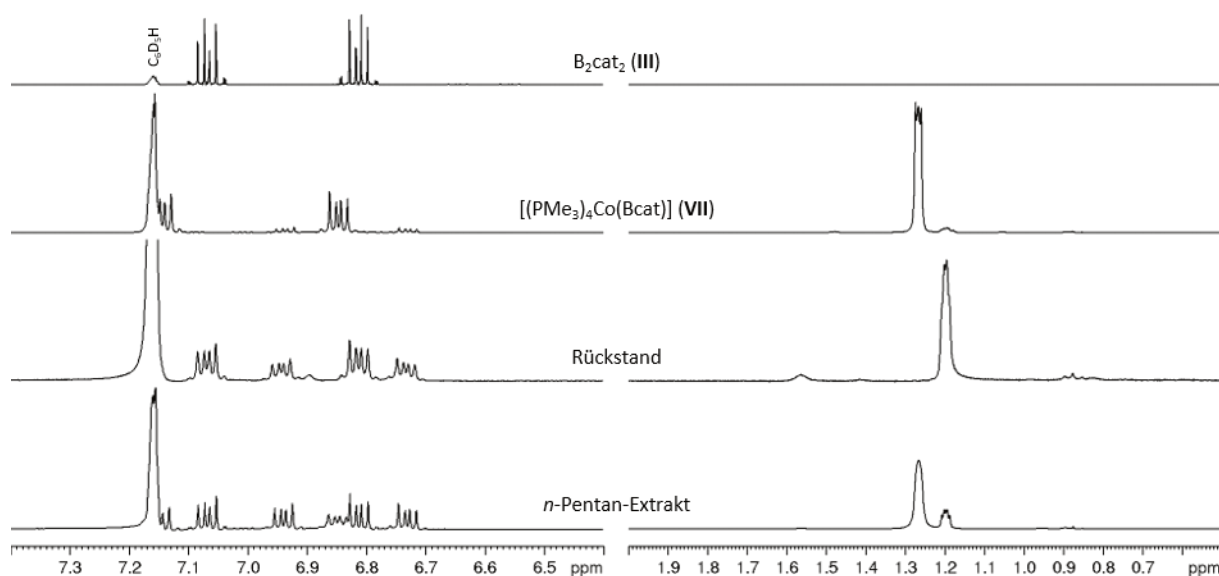
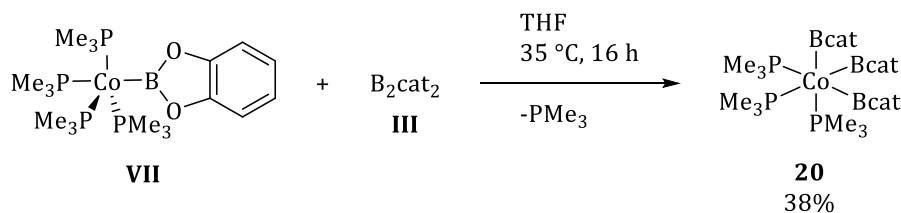


Abbildung 5-5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

Anhand der Spektren ist zum einen zu erkennen, dass in dem *n*-Pentan-Extrakt ein Gemisch aus **VII**,  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) und einer weiteren Spezies vorhanden ist. Zum anderen sind im Rückstand ebenfalls  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) und diese weitere Spezies vorhanden. Anhand der Integralverhältnisse und den zusätzlich aufgenommenen  $^1\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann angenommen werden, dass es sich bei dieser neuen Spezies um  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) handelt.

Da die Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) nicht sehr selektiv abläuft, wurde isoliertes  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) umgesetzt. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen und Aufreinigung kann so  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) mit einer Ausbeute von 38% erhalten werden (Schema 5-4).



Schema 5-4: Synthese von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**).

Es musste jedoch festgestellt werden, dass im Rohprodukt der Reaktion zu  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) ein Gemisch aus **20**, **III** und **VII** vorliegt, durch Umkristallisation können **III** und **VII** abgetrennt werden. Dies lässt sich unter Annahme eines Gleichgewichtes erklären, welches nicht vollständig auf der Seite des tris-Borylkomplexes **20** liegt. Um dies zu untersuchen, wurden drei NMR-Experimente durchgeführt. Als Ausgangspunkt diene hier die Überlegung, dass die Lage des Gleichgewichtes durch die Verhältnisse der Edukte zueinander beeinflusst werden kann. Daher wurden Eduktgemische mit den Verhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 (jeweils **VII** zu **III**) untersucht. Zwischen den NMR-Messungen wurden die Reaktionslösungen auf 40 °C erwärmt. Es kann festgestellt werden, dass das eingesetzte  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) in keiner der Reaktionen vollständig verbraucht wird. Um festzustellen, wie sich die Menge der zu beobachtenden Spezies zueinander verändert, wurden ausgewählte Signale integriert und die Äquivalente ins Verhältnis gesetzt. Exemplarisch wird die Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) in einem Verhältnis von 1:1 im Detail diskutiert.

In Abbildung 5-6 sind die Umsatzkurven der Reaktion äquimolarer Mengen  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) und  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) dargestellt. Da nach 41 Stunden keine weitere Veränderung in den erhaltenen NMR-Spektren zu erkennen war, wurde ein weiteres Äquivalent  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt.

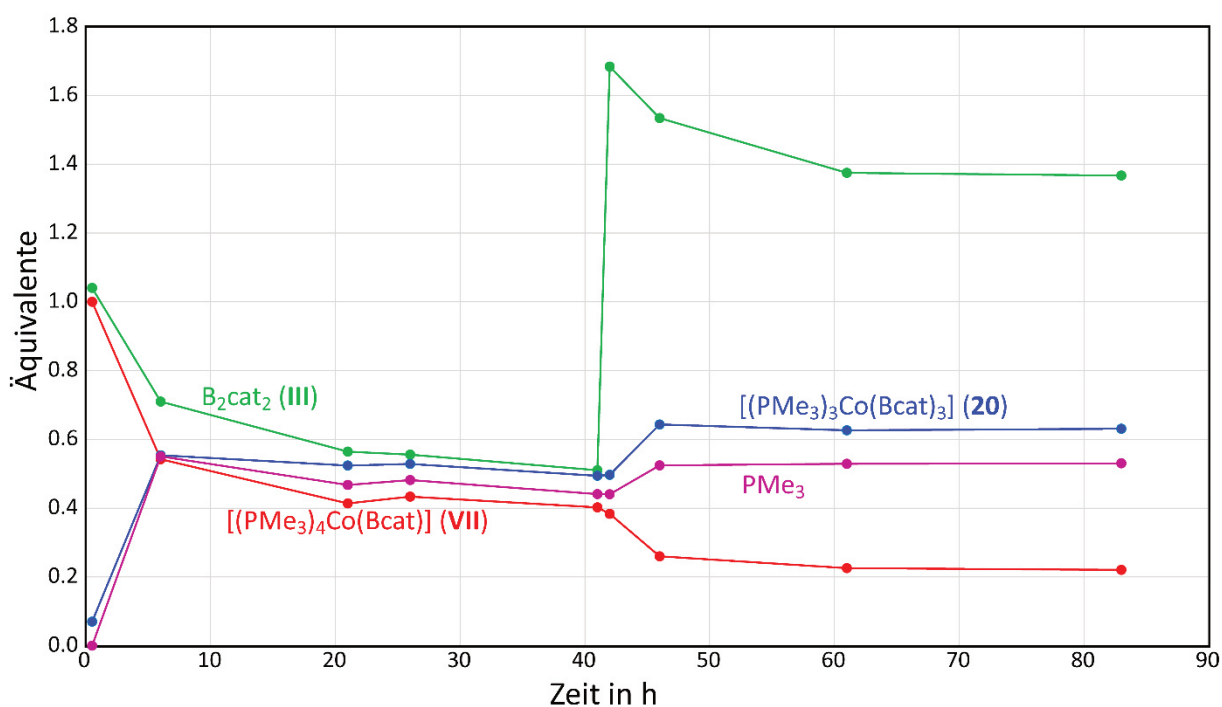


Abbildung 5-6: Umsatzkurven zur Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) im Verhältnis 1:1.

Würde das Gleichgewicht der Reaktion weitgehend auf der Seite der Produkte liegen, müsste für diesen 1:1-Versuch ein Punkt erreicht werden, bei dem sowohl  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) als auch

$B_2cat_2$  (**III**) komplett verbraucht sind und ein Äquivalent  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  (**20**) gebildet wurde. Jedoch wird das hier nicht beobachtet. Stattdessen stoppt die Reaktion, nachdem etwa 0.5 Äquivalente **20** gebildet wurden. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents  $B_2cat_2$  (**III**) zum Reaktionsgemisch kann die Menge von **20** auf etwas über 0.6 Äquivalente erhöht werden. Jedoch wird noch immer kein vollständiger Umsatz beobachtet.

Mithilfe der erhaltenen relativen Mengenverhältnisse von **20**,  $PMe_3$ , **VII** und **III** lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $K$  und daraus die Gibbs Energie  $\Delta G$  der Reaktion bestimmen. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  kann mithilfe von Gleichung (1) bestimmt werden.

$$K = \frac{[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3] \cdot [PMe_3]}{[(PMe_3)_4Co(Bcat)] \cdot [B_2cat_2]} \quad (1)$$

Für die Reaktion der Edukte im Verhältnis 2:1, 1:1 und 1:2 wurden nach 21 Stunden Reaktionszeit ähnliche Gleichgewichtskonstanten  $K$  von 1.09 (2:1), 1.07 (1:1) und 1.01 (1:2) ermittelt. Da für alle drei eingesetzten Stöchiometrien etwa dieselben Gleichgewichtskonstanten erhalten wurden, kann die Gibbs-Energie  $\Delta G$  aus dem Mittelwert von  $K$  berechnet werden (Gleichung (2)). Da die Reaktion bei 40 °C durchgeführt wurde, wurde  $\Delta G$  auch für diese Temperatur berechnet. Die NMR-Messung findet zwar bei Raumtemperatur statt, ein entsprechendes NMR-Experiment hat aber gezeigt, dass bei dieser Temperatur die Gleichgewichtseinstellung nur sehr langsam ist. Dieser Temperaturwechsel sollte also keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts haben.

$$\Delta G_{313K} = -\ln(K) \cdot R \cdot T = -0.30 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

Aus dem erhaltenen Wert für  $\Delta G_{313K}$  ergibt sich, dass die Reaktion nur minimal auf Seite der Produkte liegt und die Hinreaktion nur wenig exergon ist. Der Wert liegt sehr nah bei Null, so wie es für den Gleichgewichtszustand einer Reaktion erwartet werden würde.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, dass in allen untersuchten Reaktionen nach sechs bis 21 Stunden der Gleichgewichtszustand zwischen Hin- und Rückreaktion erreicht ist. Dies lässt sich anhand der erhaltenen Umsatzkurven (vgl. Abbildung 5-6) belegen. Außerdem hat das Verhältnis der Edukte zueinander einen – wenn auch geringen – Einfluss auf die Menge des gebildeten tris-Borylkomplexes **20**. Da dieser Wert zwischen 0.35 und 0.55 Äquivalenten liegt, wurde im präparativen Maßstab auf das Einsetzen eines Überschusses eines der Edukte verzichtet, da festgestellt wurde, dass vor allem das zurückbleibende  $B_2cat_2$  (**III**) die Isolierung von  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  (**20**) erschwert. Die Lage des Gleichgewichtes ist auch eine Erklärung für die nur geringe erreichte Ausbeute von 38%.

Die Ausbeute könnte zum einen erhöht werden, indem **20** aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden würde. Dies ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Zum anderen wäre möglich, entstehendes  $\text{PMe}_3$  durch Evakuieren aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Die Ausbeute konnte aber so im Experiment nicht erhöht werden.

Um zu zeigen, dass es sich tatsächlich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wurde auch die Rückreaktion per *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht. Dafür wurden  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) und  $\text{PMe}_3$  in einem Verhältnis von 1:1.1 in  $\text{THF-}d_8$  zusammengegeben und das Reaktionsgemisch zwischen den NMR-Messungen auf 40 °C erwärmt. Auch hier wurden, wie bereits beschrieben, die molaren Mengen der jeweiligen Spezies zueinander ins Verhältnis gesetzt (Abbildung 5-7).

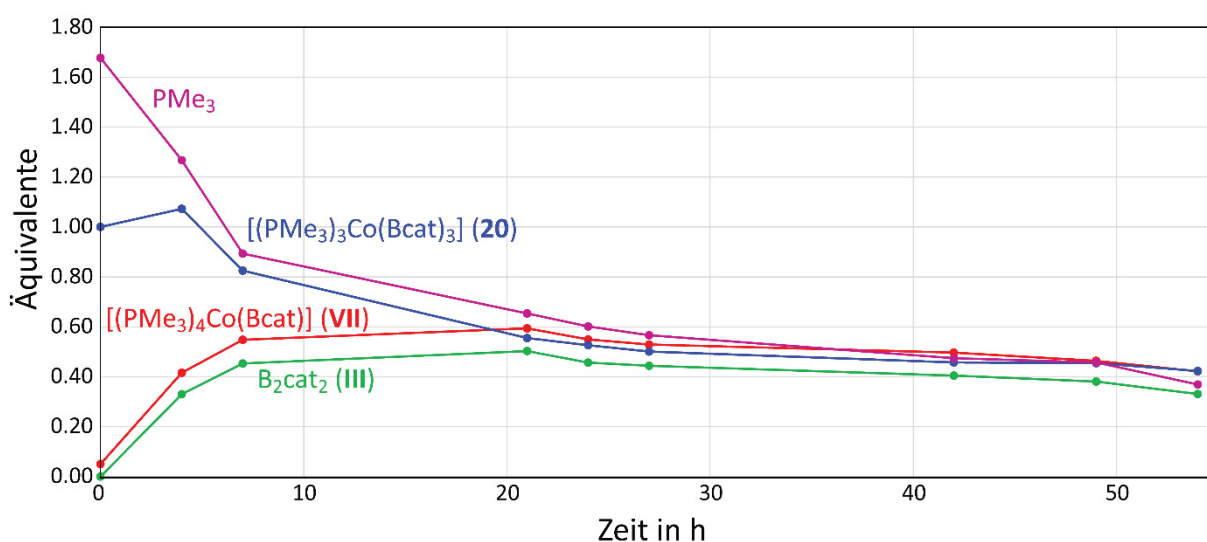


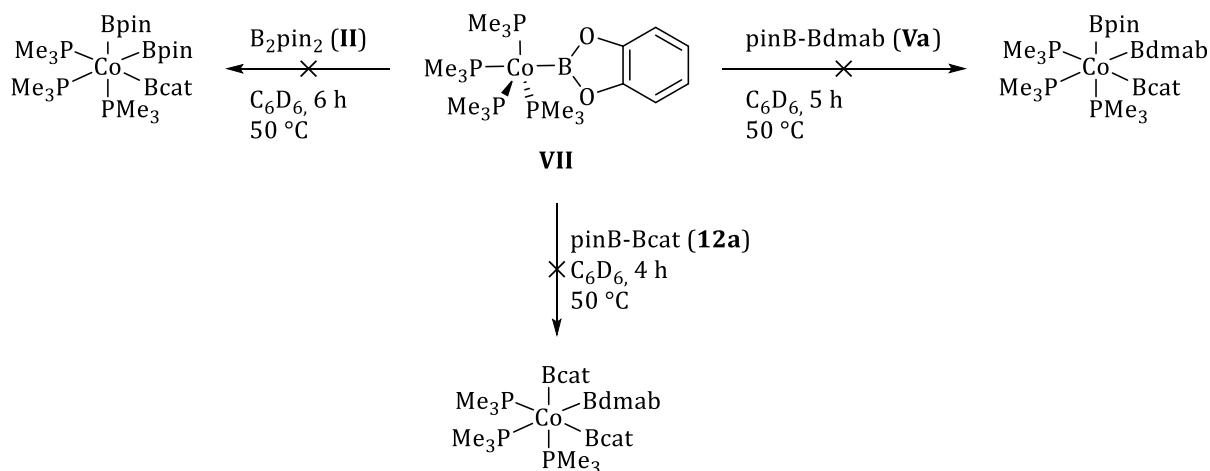
Abbildung 5-7: Umsatzkurve zur Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) mit  $\text{PMe}_3$  in einem Verhältnis von 1:1.1.

Erneut wird nach etwa 21 Stunden Reaktionszeit ein Gleichgewichtszustand erreicht. Die Gleichgewichtskonstante wurde zu  $K \approx 1.18$  berechnet und die Gibbs-Energie zu  $\Delta G = -0.43 \text{ kJ/mol}$  ermittelt. Diese Werte unterstreichen, dass es sich bei der Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) unter Bildung von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) und  $\text{PMe}_3$  um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.

In Kapitel 5.3 werden die hier erhaltenen Erkenntnisse zu der Gleichgewichtsreaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) zu  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) zusätzlich mit theoretischen Daten verglichen.

Neben der Reaktivität von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) gegenüber  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) wurde auch die Reaktion von **VII** mit anderen Diboranen(4) untersucht. Dazu wurden Reaktionen im NMR-Maßstab mit  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**),  $\text{pinB-Bdmab}$  (**Va**) und  $\text{pinB-Bcat}$  (**12a**) durchgeführt (Schema 5-5). Da aus den Untersuchungen zur Synthese von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) hervorging, dass diese bei erhöhter Temperatur schneller stattfindet, wurden die Reaktionen bei 50 °C durchgeführt.





Schema 5-5: Untersuchte Reaktionen zwischen  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)]$  (**VII**) und Diboran(4)-Derivaten.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren zeigen für alle Versuche die gleichen Signalsätze im aliphatischen Bereich. Um sicherzugehen, dass es sich hierbei nicht um Zersetzungsprodukte des mono-Borylkomplexes **VII** handelt, wurde in einem Kontrollexperiment eine Lösung von **VII** in  $C_6D_6$  für vier Stunden auf  $50\text{ }^\circ C$  erwärmt. Abbildung 5-8 zeigt zum Vergleich die erhaltenen  $^1H$ -NMR-Spektren.

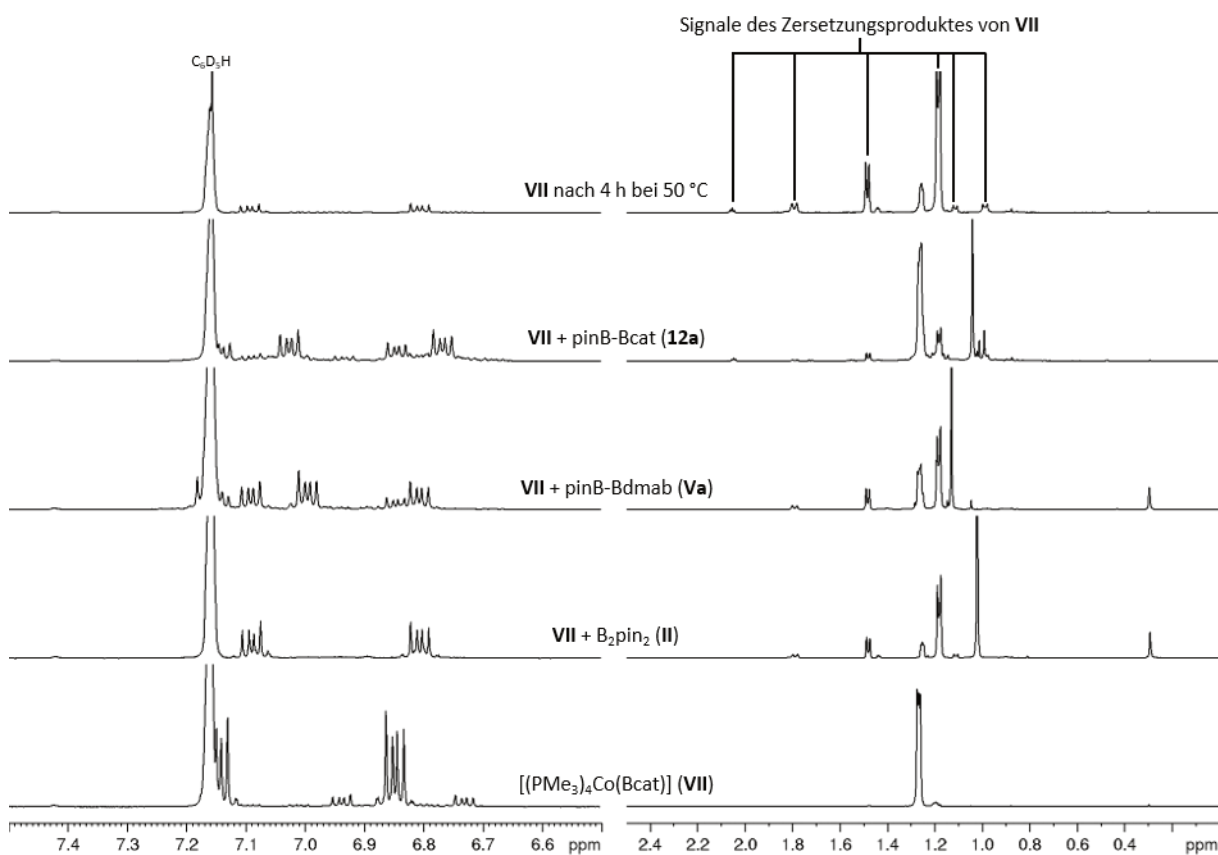


Abbildung 5-8:  $^1H$ -NMR-Spektren der Reaktion von **VII** mit **II**, **Va** und **12a** ( $C_6D_6$ , RT, 300 MHz).

Im Vergleich der fünf  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren miteinander zeigt sich, dass die neu beobachteten Signale im aliphatischen Bereich identisch mit denen sind, die im Spektrum der für vier Stunden auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmten Probe von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) erhalten wurden. Da unter denselben Bedingungen eine Reaktion des Komplexes **VII** mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) hin zu dem tris-Borylkomplex **20** beobachtet wird, lässt das die Vermutung zu, dass die Zersetzung solange gehemmt wird, solange ein geeigneter Reaktionspartner zur Verfügung steht. Ist dies nicht der Fall, findet nur der thermische Zerfall von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) statt.

Da eindeutig gezeigt werden konnte, dass die Zugabe von  $\text{PMe}_3$  zu einer Lösung von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) zur Bildung von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) führt (vgl. Abbildung 5-7), sollte anschließend auch die Reaktivität von **20** gegenüber anderen potenziellen Liganden untersucht werden. Hierbei wurden in NMR-Versuchen die Reaktionen von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) mit Pyridin als schwachem Ligand und zwei *N*-Heterozyklischen Carbenen als stärkeren Liganden betrachtet. Ziel war hier die Synthese von Cobalt(I)-Komplexen der Art  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})(\text{L})]$  ( $\text{L}$  = zusätzlicher Ligand). Im NMR-Versuch zeigte sich, dass die Zugabe von Pyridin zu einer Lösung des tris-Borylkomplexes **20** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zu keiner Änderung führte. Anders sieht es beim Versuch mit  $^{\text{Me}}\text{Ime}$  (= 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden) aus. Abbildung 5-9 zeigt das *in situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion äquimolarer Mengen **20** und  $^{\text{Me}}\text{Ime}$ . Hierbei ist nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit eine deutliche Veränderung zu verzeichnen.

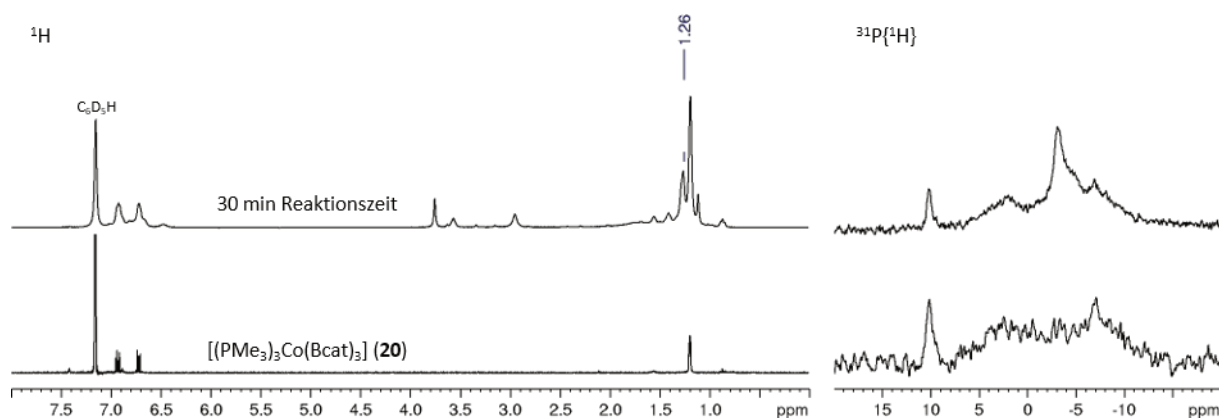


Abbildung 5-9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) mit  $^{\text{Me}}\text{Ime}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

Die deutliche Verbreiterung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutet darauf hin, dass ein dynamisches System gebildet wurde. Außerdem liegt das neue Signal bei  $\delta = 1.26\text{ ppm}$  (markiert in Abbildung 5-9) bei derselben chemischen Verschiebung wie sie auch für die Methylprotonen von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) gefunden wird. Auch wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $\delta = -4\text{ ppm}$  beobachtet, das mit dem sehr breiten Signal von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) überlagert. Das neue Signal wird nur um 1 ppm verschoben zu dem des mono-Borylkomplexes **VII** beobachtet und

auch die Signalform ist vergleichbar. Dies deutet darauf hin, dass  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) durch Zugabe des NHC-Liganden zu einem **VII** ähnlichen Komplex  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})(^{\text{Me}}\text{Ime})]$  reagiert. Aus der Reaktionslösung dieses NMR-Versuches konnten leicht braune Kristalle gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 5-10).

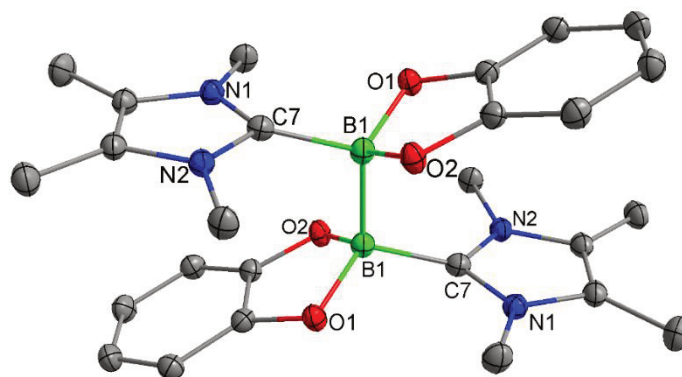


Abbildung 5-10: Struktur des Addukts aus der Reaktion von **20** mit  $^{\text{Me}}\text{Ime}$ .

Bei den Kristallen handelt es sich um das Addukt von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) mit zwei Molekülen  $^{\text{Me}}\text{Ime}$ ,  $\text{B}_2\text{cat}_2 \cdot (^{\text{Me}}\text{Ime})_2$  (Abbildung 5-10). Dieses Addukt kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle befinden sich nur ein Molekül  $\text{B}_2\text{cat}_2 \cdot (^{\text{Me}}\text{Ime})_2$  und ein co-kristallisiertes Molekül Benzol. Die zentrale Bor-Bor-Bindung liegt auf dem Inversionszentrum (0.5 0.5 0.5) (Abbildung 5-11). Die Koordination des NHCs bewirkt eine deutliche Verlängerung der Bor-Bor-Bindung auf 1.775(2) Å im Vergleich zu 1.678(3) Å in  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**).<sup>[138]</sup> Durch die Koordination wird die Hybridisierung beider Boratome von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$  verändert, was sich in der längeren Bindung widerspiegelt.

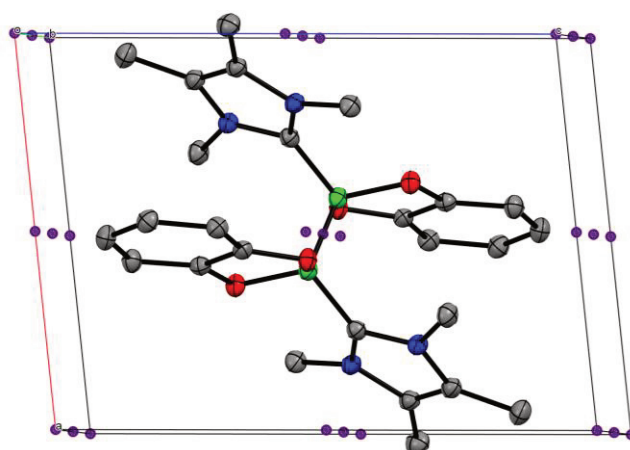


Abbildung 5-11: Ausschnitt der Elementarzelle des Addukts  $\text{B}_2\text{cat}_2 \cdot (^{\text{Me}}\text{Ime})_2$ , violett: Inversionszentren.

Es konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von  $\text{PMe}_3$  zum tris-Borylkomplex **20** unter Abspaltung von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) der mono-Borylkomplex **VII** entsteht. Offenbar kommt es auch durch Zugabe des

NHC-Liganden zur Abspaltung des Diborans(4) **III**. Dieses bildet anschließend das beobachtete Addukt  $B_2cat_2 \cdot (MeIme)_2$ . Die erhaltenen NMR-Daten lassen jedoch keinen endgültigen Schluss darüber zu, ob es zur Bildung des mono-Borylkomplexes  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)(MeIme)]$  kommt.

Unter der Annahme, dass sich das beobachtete NHC-Addukt  $B_2cat_2 \cdot (MeIme)_2$  nur mit sterisch wenig anspruchsvollen NHC-Liganden bildet, wurde im Folgenden der Substituent am Stickstoffatom vergrößert. Mit dem analogen *iso*-propylsubstituierten NHC  $MeIPr$  (= 1,3-*iso*-Propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) wurde zunächst auch ein NMR-Versuch durchgeführt. Dabei zeigte sich jedoch nur, dass sich sowohl der Komplex **20** als auch das zugesetzte Carben unspezifisch zersetzen.

## 5.2. Strukturelle Untersuchungen zu $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$ (**20**)

Bisher sind nur wenige tris-Borylkomplexe bekannt und strukturell untersucht.<sup>[57,59,94,125,126,153–155]</sup> Darunter befinden sich drei Halbsandwichkomplexe. Da diese strukturell nicht mit dem hier vorliegenden Komplex vergleichbar sind, sollen diese hier nicht weiter betrachtet werden.<sup>[126,153]</sup> Nur vier der insgesamt zwölf Beispiele weisen eine verzerrt oktaedrische Geometrie auf.<sup>[57,59,94,154]</sup> Von diesen vier Beispielen weist nur der in Abbildung 1-14 gezeigte Komplex eine *mer*-Anordnung der Borylliganden auf. In allen anderen Komplexen wird aufgrund des starken *trans*-Einflusses<sup>[43]</sup> von Borylliganden die *fac*-Anordnung der Borylliganden beobachtet.<sup>[57,59,94,154]</sup> Der von ESTERUELAS *et al.* beschriebene Komplex nimmt die *mer*-Konformation wegen des tridentaten chelatisierenden Hilfsliganden ein, der diese Konformation erzwingt (vgl. Abbildung 1-14, Seite 15).<sup>[59]</sup>

Kristalle von  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  (**20**) können unter verschiedenen Bedingungen gewonnen werden. Dabei wurde festgestellt, dass zwei Isomere in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten werden. Wird bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert, wird das *cis*- beziehungsweise *fac*-Isomer *fac*-**20** erhalten, durch Kristallisation bei Raumtemperatur wird das *trans*- beziehungsweise *mer*-Isomer *mer*-**20** isoliert (Abbildung 5-12).

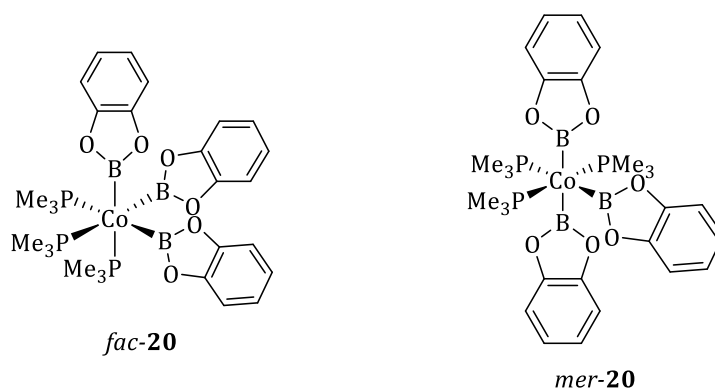


Abbildung 5-12: Strukturformeln der *fac*- und *mer*-Isomere des Komplexes **20**.

*Fac*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (*fac*-**20**) kristallisiert aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Lösung des Rohproduktes in THF bei -40 °C, Kristalle von *mer*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (*mer*-**20**) konnten bei Raumtemperatur aus einer Lösung von **20** in THF/*n*-Pentan (1:1) gewonnen werden. Beide Verbindungen kristallisieren im triklinen Raumgruppentyp *P* $\bar{1}$  (Abbildung 5-13).

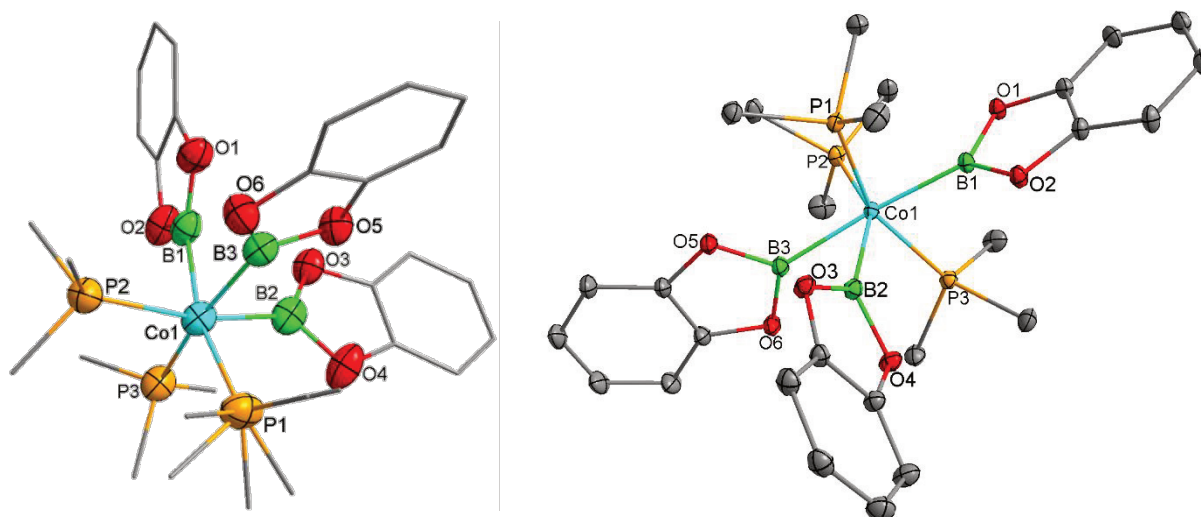


Abbildung 5-13: Strukturen der Isomere *fac*-**20** (links) und *mer*-**20** (rechts) im Kristall; *d*(*fac*-**20**)/Å: Co1-B3 1.944(1), Co1-B1 1.9563(13), Co1-B2 1.9587(13), Co1-P3 2.2391(4), Co1-P2 2.2413(3), Co1-P1 2.2430(3),  $\angle$ (*fac*-**20**)/°: B3-Co1-B1 79.51(6), B3-Co1-B2 80.40(6), B1-Co1-B2 78.42(5); *d*(*mer*-**20**)/Å: B1-Co1 1.9800(2), B2-Co1 1.9596(2), B3-Co1 2.0064(2), Co1-P3 2.2064(1), Co1-P1 2.1992(1), Co1-P2 2.2256(1), B2-B3 2.1547(3)  $\angle$ (*mer*-**20**)/°: B2-Co1-B1 107.616(8), B2-Co1-B3 65.804(8), B1-Co1-B3 173.378(8).

Hierbei ist vor allem bemerkenswert, dass es überhaupt möglich ist, *mer*-**20** zu kristallisieren. Borylliganden sind bekanntlich Liganden mit einem starken *trans*-Einfluss.<sup>[43]</sup> Daher ist es unerwartet, dass *mer*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (*mer*-**20**) isolierbar ist. Tatsächlich konnte für das schwerere homologe Rhodium bisher nur das entsprechende *fac*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(Bcat)<sub>3</sub>] isoliert werden.<sup>[156]</sup>

Wie in Kapitel 1.3 bereits erwähnt, beschäftigen sich theoretische Untersuchungen mit der Stabilität von *trans*- und *mer*-Isomeren am Modellkomplex [(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(BH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].<sup>[46]</sup> Aus den Berechnungen geht hervor, dass die *fac*-Isomere 59 kJ/mol bis 130 kJ/mol stabiler sind als die *mer*-Isomere. Es ist jedoch auch zu bemerken, dass es unter den untersuchten sechs *mer*-Isomeren Unterschiede gibt: mDie drei *mer*-Isomere, bei denen die BH<sub>2</sub>-Ebene des mittlere Borylligand senkrecht zu der RhB<sub>3</sub>-Ebene ausgerichtet ist, liegen nur 59 kJ/mol bis 85 kJ/mol über der *fac*-Minimumstruktur. Eine solche Anordnung wird auch in dem gefundenen *mer*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (*mer*-**20**) beobachtet.

Im Vergleich zu dem Modellkomplex [(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(BH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], bei dem eine ideale oktaedrische Geometrie festgelegt wurde, ist zu beachten, dass dies im Falle des *mer*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (*mer*-**20**) nicht der Fall ist. Hier werden hingegen zwei deutlich unterschiedliche Bor-Cobalt-Bor-Winkel von B2-Co-B3 = 65.804(8)° und B1-Co-B2 = 107.616(8)° beobachtet. Des Weiteren ist der Abstand B2-B3 mit 2.1547(3) Å deutlich kürzer als der doppelte van-der-Waals-Radius von Bor (3.3 Å) und nur etwas

länger als der doppelte Kovalenzradius von Bor ( $1.76 \text{ \AA}$ ).<sup>[3,142]</sup> Dies spricht für eine Wechselwirkung zwischen den Boratomen B2 und B3.<sup>[65]</sup> Im Umkehrschluss heißt das, dass nicht ohne weiteres von einem Cobalt(III)-tris-borylkomplex gesprochen werden kann. Eine Formulierung als Cobalt(I)-mono-borylkomplex mit koordiniertem Diboran(4)-Liganden wäre als alternative Beschreibung möglich.

Die Bindungssituation in **20** wurde sowohl mittels DFT-Rechnungen (siehe Seite 121 ff.) als auch experimentell untersucht. Experimentell wurde eine Elektronendichtebestimmung mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Dafür ist ein Kristall von sehr hoher Qualität nötig, der  $R_{\text{int}}$  sollte unter 0.03 bei einer Auflösung von  $0.8 \text{ \AA}$  liegen. So eine Kristallqualität kann vor allem durch Kristallisation nahe dem Gleichgewicht erhalten werden. Da *mer*-**20** bei Raumtemperatur kristallisiert, können hier eher qualitativ hochwertige Kristalle erwartet werden. Aber nicht nur die Kristallqualität spielt eine Rolle, auch muss ein sehr guter Datensatz erhalten werden. Dafür wird eine möglichst niedrige Messtemperatur (hier  $80 \text{ K}$ ) und eine sehr hohe Auflösung (hier bis  $0.40 \text{ \AA}$ ) mit hoher Redundanz (hier durchschnittlich über 12) benötigt. Es war möglich, einen Kristall von geeigneter Qualität zu erhalten und mit diesem einen sehr guten Datensatz. Mithilfe einer AIM-Analyse der experimentell erhaltenen Elektronendichte können sogenannte bindungskritische Punkte ermittelt werden (Abbildung 5-14).

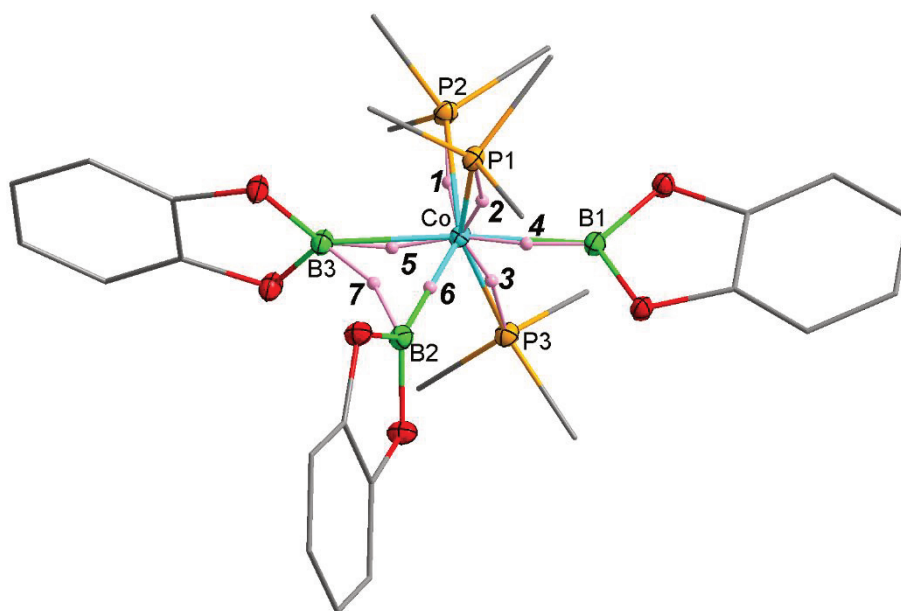


Abbildung 5-14: Festkörperstruktur von *mer*-**20** mit ausgewählten bindungskritischen Punkten (rosa) aus der experimentellen Elektronendichtemessung.

Die bindungskritischen Punkte 1-6 für alle Cobalt-Ligand-Wechselwirkungen liegen nahezu auf den Cobalt-Donoratom-Vektoren. Zusätzlich kann der bindungskritische Punkt 7 zwischen den Boratomen B2 und B3 gefunden werden. Dies weist darauf hin, dass tatsächlich eine Interaktion – Bin-

dung im Rahmen des AIM-Modells – zwischen den Boratomen B2 und B3 in *mer-20* vorliegt. Bindungskritische Punkte können mit zwei Größen charakterisiert werden: der Elektronendichte  $\rho$  an diesem Ort, und dem Laplacien  $\nabla^2(\rho)$ , die zweite Ableitung der Elektronendichte. Für den bindungskritischen Punkt 7 beträgt  $\rho = 0.49$  und  $\nabla^2(\rho) = 0.12$ . Mithilfe dieser Werte kann die Art der Interaktion zwischen den beiden Boratomen gedeutet werden. Eine Elektronendichte von  $\rho > 0.1$  beschreibt eine kovalente Bindung, wohingegen ein Laplacien von  $\nabla^2(\rho) = 0.12$  für eine ionische Bindung spricht.<sup>[157–160]</sup> Eine endgültige Antwort, welche Art von Wechselwirkung zwischen den beiden Borylliganden und dem Cobaltatom vorliegt, kann so jedoch nicht gegeben werden. Am ehesten kann die Bindungssituation wie in Abbildung 5-15 gezeigt beschrieben werden.

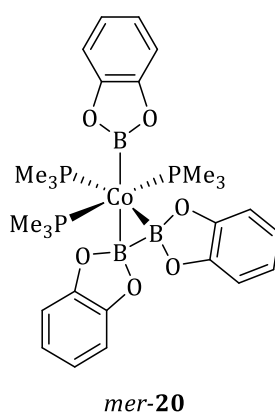


Abbildung 5-15: Postulierte Bindungssituation in *mer-20*.

Es war leider nicht möglich auch vom Isomer *fac-20* eine Elektronendichtemessung vorzunehmen. Zum einen waren die erhaltenen Kristalle von geringerer Qualität, zum anderen musste festgestellt werden, dass die Kristalle nicht temperaturstabil sind und bei einer Temperatur unter 125 K zerfallen.

Da die beiden Isomere *fac-20* und *mer-20* reproduzierbar bei verschiedenen Temperaturen kristallisiert werden konnten, stellt sich die Frage, ob beide Isomere auch in Lösung beobachtet werden können. Dafür wurden NMR-Spektren in einem Temperaturbereich von 50 °C bis -90 °C aufgenommen (Abbildung 5-16).

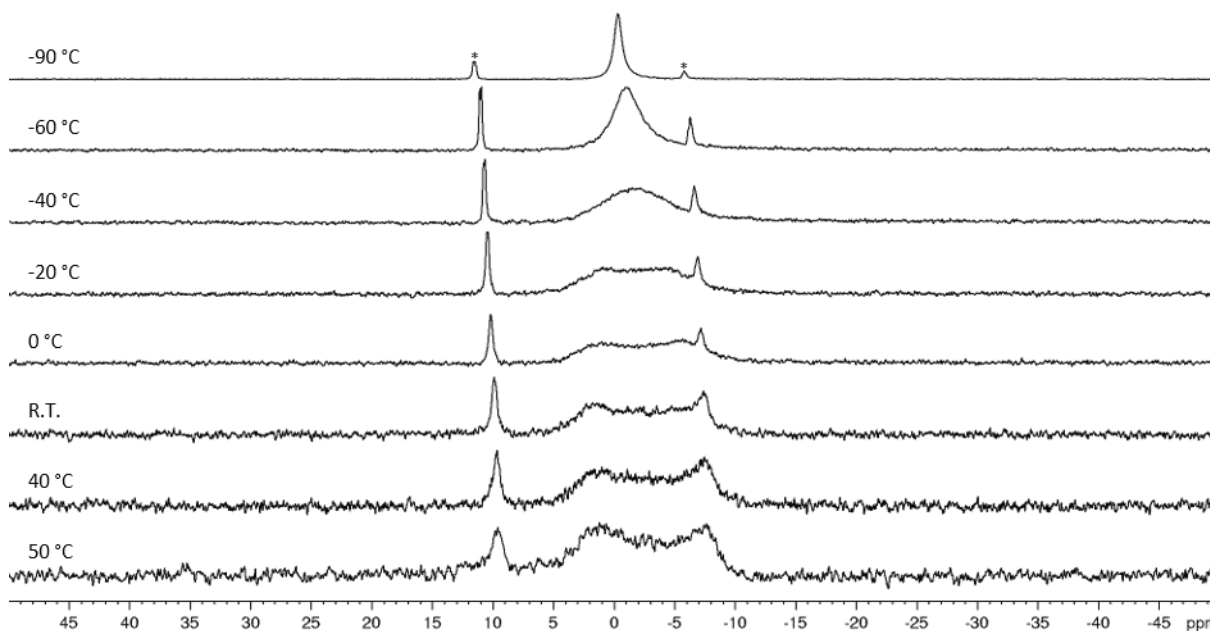


Abbildung 5-16:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, von 50 °C bis -90 °C, \*: Verunreinigungen (THF-*d*<sub>8</sub>, 400 MHz).

Bei der Messung wurde festgestellt, dass das Erwärmen der Probe auf mehr als 50 °C den Zerfall des Komplexes **20** beschleunigt. Daher wurde davon abgesehen, die **20** in einem anderen, höhersiedenden Lösungsmittel in einem größeren Temperaturbereich zu vermessen.

Wenn bei höherer Temperatur auch in Lösung *mer*-**20** vorliegt, wären zwei Signale im Verhältnis von 2:1 für zwei axiale und ein äquatorial gebundenes Phosphoratom im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erwarten. Bei 50 °C können tatsächlich zwei nahezu voneinander getrennte, breite Signale bei  $\delta = -7.3$  ppm und  $\delta = 1.3$  ppm beobachtet werden. Auch ein Integralverhältnis von 2:1 kann – unter Vorsicht aufgrund der starken Verbreiterung – vermutet werden. Beim Abkühlen wird dann zwischen -20 °C und -40 °C der Koaleszenzpunkt erreicht. Beim weiteren Abkühlen kann dann nur noch ein Signal bei  $\delta = -0.3$  ppm beobachtet werden. In *fac*-**20** sind alle drei Phosphoratome gleich, sodass hier nur ein Signal erwartet wird. Erwartung und Beobachtung stimmen also auch hier überein. Dies passt auch zu der Beobachtung, dass bei niedriger Temperatur *fac*-**20** kristallisiert werden kann.

Aus den Beobachtungen der VT-NMR-Studie lässt sich schlussfolgern, dass Komplex **20** auch in Lösung abhängig von der Temperatur im Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren *fac*-**20** und *mer*-**20** vorliegt. Jedoch ist eine quantitative Auswertung – und damit Berechnung der Aktivierungsbarriere – nicht möglich, da der Temperaturbereich zu klein ist. Das kinetische Limit konnte in beide Richtungen nicht erreicht werden. Zum einen kann eine NMR-Messung aber aufgrund von technischen Limitierungen nicht bei noch tieferen Temperaturen aufgenommen werden, zum anderen ist ein stärkeres Erwärmen nicht möglich, da **20** nicht temperaturstabil ist.



### 5.3. DFT-Rechnungen zu $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$ (**20**)

Für die beiden Isomere *fac*-**20** und *mer*-**20** von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Mit dem Funktional Becke Perdew 86 und dem Basissatz TZP wurde zunächst die Geometrie der Komplexe in THF (COSMO) ausgehend von den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse optimiert und die elektronischen und Gibbs-Energien berechnet.

Mithilfe der NMR-Experimente (siehe Seite 110 ff.) konnten die Gleichgewichtskonstante  $K \approx 1$  und die Gibbs-Energie  $\Delta G = -0.36 \text{ kJ/mol}$  für die Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) bestimmt werden. Die Bildung von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) aus **VII** und **III** ist damit minimal exergon. Die DFT-Rechnungen ergeben für *mer*-**20**  $\Delta G = -2.81 \text{ kJ/mol}$  und für *fac*-**20**  $\Delta G = 0.9 \text{ kJ/mol}$ . Auch diese Werte liegen im Rahmen des Fehlers nahe bei Null und passen somit zu den experimentell erhaltenen Daten. Interessant ist, dass für das *fac*-**20** relativ zu *mer*-**20** eine positive Gibbs-Energie erhalten wurde, da *fac*-**20** unter Rücksichtnahme des *trans*-Einflusses von Borylliganden der stabilere Komplex, die Bildung also energetisch begünstigt sein müsste. Der berechnete Wert liegt aber nur minimal über Null, in Anbetracht möglicher Fehlerquellen ist der Unterschied aller erhaltenen Werte – experimentell und theoretisch – zu vernachlässigen. Es kann also festgehalten werden, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, bei der das Gleichgewicht weder weitgehend auf Seite der Edukte noch der Produkte liegt.

Wie schon das Ergebnis der Elektronendichtemessung mithilfe von Röntgenbeugung zeigt auch die AIM-Analyse der berechneten Elektronendichte einen bindungskritischen Punkt zwischen den Boratomen B2 und B3. Die charakteristischen Werte – Elektronendichte  $\rho$  und Laplacien  $\nabla^2(\rho)$  – stimmen mit  $\rho = 0.52$  und  $\nabla^2(\rho) = 0.10$  sehr gut mit den experimentell erhaltenen Werten von  $\rho = 0.49$  und  $\nabla^2 = 0.12$  überein.

Zuletzt sollen die berechneten Energien für verschiedene Isomere von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) betrachtet werden. Diese konnten experimentell mittels NMR-Spektroskopie nicht bestimmt werden. In den Berechnungen wurden zwei verschiedene Szenarien betrachtet, zum einen der Komplex im Vakuum und zum anderen in einer THF-Umgebung (COSMO), wie er im Experiment auch vorliegt. Des Weiteren wurde eine Geometrieoptimierung vorgenommen, bei der der Winkel zwischen den Borylliganden auf  $90^\circ$  festgesetzt wurde, die Lage der  $\text{PMe}_3$ -Liganden wurde nicht beeinflusst. Tabelle 5-1 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Tabelle 5-1: Berechnete Energien.

Isomer / Geometrie	in THF	90° zwischen Borylliganden in THF	ohne THF
<i>mer-20</i>	-1.86 kJ/mol	41.04 kJ/mol	23.34 kJ/mol
<i>fac-20</i>	0	21.23 kJ/mol	14.74 kJ/mol

Das *fac*-Isomer wurde – da *fac-20* nach bisherigen Überlegungen zum *trans*-Einfluss das stabilere Isomer wäre – als Bezugspunkt bestimmt, es erhält die relative Bindungsenergie von 0 kJ/mol. Bei diesen Berechnungen wird für das *mer*-Isomer ein negativer Wert erhalten, dieser Komplex ist also um etwa 2 kJ/mol stabiler als das *fac*-Isomer. Diese 2 kJ/mol können aber erneut vor dem Hintergrund von möglichen Fehlern in der Berechnung vernachlässigt werden. Die Umwandlung beider Isomere ineinander ist nahezu thermoneutral. Bemerkenswert ist, dass *mer-20* im Vakuum um 10 kJ/mol instabiler ist als *fac-20*. Dies zeigt, wie wichtig es ist, den Einfluss von Lösungsmitteln zu berücksichtigen. Interessant ist weiterhin, dass für beide Isomere deutlich höhere Energien berechnet werden, wenn eine Konformation mit Winkeln von 90° zwischen den Borylliganden angenommen wird. Auch die Bor-Cobalt-Bor-Winkel in *fac*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (*fac-20*) liegen alle zwischen 10° und 12° unterhalb der idealen 90° in einem oktaedrischen Komplex. Diese Abweichung von den 90° der Bor-Cobalt-Bor-Winkel ergibt einen Energiegewinn von 21 kJ/mol. *Mer-20* ist in der beobachteten geometrischen Anordnung sogar 41 kJ/mol stabiler. Dies lässt auf einen stabilisierenden Effekt der Interaktion der beiden Boratome B2 und B3 in *mer*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (*mer-20*) schließen.

#### 5.4. [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Cl)] als Edukt

Inspiriert durch die *in situ* Erzeugung von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Rh(O<sup>t</sup>Bu)]<sup>[72]</sup> ausgehend von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(Cl)] und Kalium-*tert*-Butoxid, wurden analoge Versuche auch mit [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Cl)] als Edukt durchgeführt. Hierbei soll [(PMe<sub>3</sub>)<sub>x</sub>Co(O<sup>t</sup>Bu)] (x = 3, 4) über eine σ-Bindungsmetathese mit (unsymmetrischen) Diboran(4)-Derivaten – vor allem andere Diborane(4) als B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) – zu Komplexen der Art [(PMe<sub>3</sub>)<sub>x</sub>Co(BR<sub>2</sub>)] reagieren. Bei den Versuchen, den Cobalt-*tert*-butoxidkomplex [(PMe<sub>3</sub>)<sub>x</sub>Co(O<sup>t</sup>Bu)] durch Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Cl)] mit KO<sup>t</sup>Bu zu isolieren, konnte jedoch nur das Edukt kristallisiert werden, wie Röntgenstrukturanalysen belegten. Die erhaltene Struktur stimmt mit der 1983 von JONES *et al.* veröffentlichten Struktur überein.<sup>[161]</sup>

Da jedoch eine deutliche Farbänderung bei Zugabe von KO<sup>t</sup>Bu zu [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Cl)] zu beobachten ist, wurde davon ausgegangen, dass eine Reaktion zwischen [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Cl)] und Kalium-*tert*-butoxid stattfindet. Daher wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen ein postulierter

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{O}^t\text{Bu})]$ -Komplex *in situ* erzeugt wird und anschließend mit einem symmetrischen Diboran(4) zur Reaktion gebracht wird.

Aus der Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) konnten so Kristalle von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) erhalten werden, wie eine Röntgenstrukturanalyse belegte. Zusätzlich wurden rosa gefärbte Kristalle aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in Toluol bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen, welche, wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, aus  $[\text{Co}(\text{O}^t\text{Bu})]_2[\text{catB}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  (**21**) bestehen (Abbildung 5-17). Jedoch ist die Qualität des erhaltenen Datensatzes nur gering ist. Es kann daher keine Diskussion der Bindungslängen und -winkel angestellt werden.

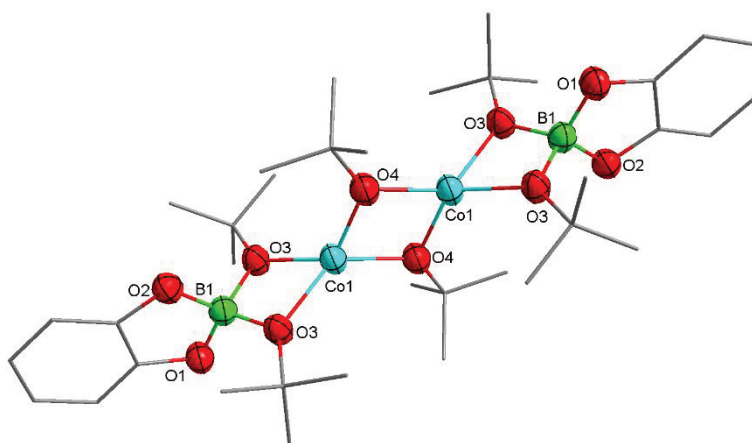
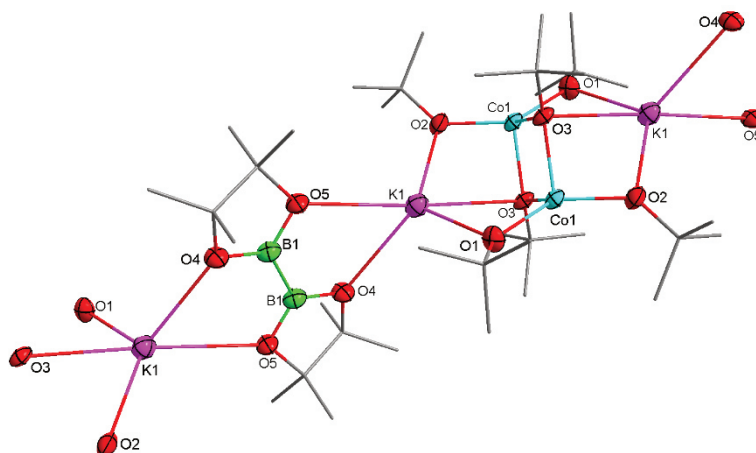


Abbildung 5-17: Struktur von **21**.

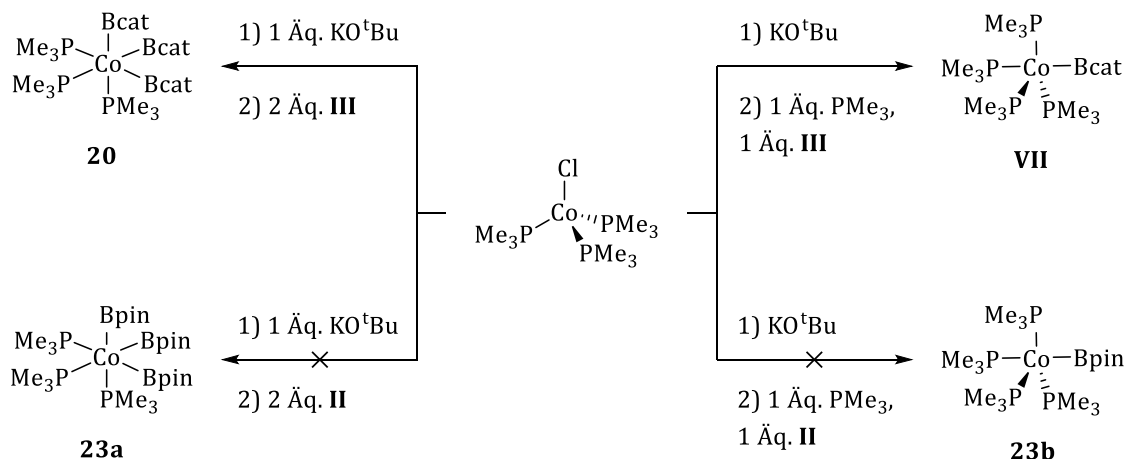
Die erhaltene Struktur zeigt eine Cobalt(II)-Verbindung mit verbrückenden *tert*-Butoxidgruppen als zentrale Einheit, die von zwei  $\text{catB}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ -Einheiten koordinativ abgesättigt wird. Dieser mehrkernige Komplex kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp *Cmca*.

Aus einer Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**) konnten blau-grüne Kristalle aus der mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in Toluol bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden, hier kristallisierte  $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6] \cdot \text{B}_2\text{pin}_2$  (**22·II**· $(\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.5}$ ) (Abbildung 5-18).

Abbildung 5-18: Struktur von **22-II** aus **22-II**·( $C_5H_{12}$ ) $_{0.5}$  im Kristall.

Die erhaltene Struktur zeigt eine polymere Kette bestehend aus zwei Einheiten: zentral befindet sich eine  $K_2[Co_2(O^tBu)_6]$ -Einheit, welcher über ein  $B_2pin_2$ -Molekül (**II**) mit der nächsten Einheit verbunden ist, Cobalt liegt in der Oxidationsstufe +II vor.

Ausgehend von der Beobachtung, dass nach Zugabe eines Äquivalents  $B_2cat_2$  (**III**) zu einem 1:1-Gemisch aus  $[(PMe_3)_3Co(Cl)]$  und  $KO^tBu$  der tris-Borylkomplex **20** erhalten wird, kann vermutet werden, dass ein entstehender Komplex der Art  $[(PMe_3)_3Co(B(OR)_2)]$  nicht stabil ist. Daher wurden die in Schema 5-6 dargestellten Versuche durchgeführt. Durch Reaktion von  $[(PMe_3)_3Co(Cl)]$  und  $KO^tBu$  mit zwei Äquivalenten  $B_2cat_2$  (**III**) oder  $B_2pin_2$  (**II**) sollten die jeweiligen tris-Borylkomplexe  $[(PMe_3)_3Co(B(OR)_2)_3]$  erhalten werden. Außerdem sollten durch Zugabe von  $PMe_3$  zu einem äquimolaren Gemisch aus  $[(PMe_3)_3Co(Cl)]$ ,  $KO^tBu$  und Diboran(4) die entsprechenden mono-Borylkomplexe  $[(PMe_3)_4Co(B(OR)_2)]$  synthetisiert werden.

Schema 5-6: Erwarteter Reaktionsverlauf ausgehend von  $[(PMe_3)_3Co(Cl)]$ .

Sowohl **20** als auch **VII** konnten erhalten werden, jedoch zusammen mit dem Edukt  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$ . Da bereits ein geeignetes Protokoll zur Synthese dieser beiden Bcat-Komplexe entwickelt wurde, stellt dieser Reaktionsweg keine Verbesserung dar. Abgesehen davon konnten keine eindeutigen Hinweise auf die Synthese von Bpin-Komplexen erhalten werden.

## 6. Umwandlung linearer in $\mu$ -Boryl-verbrückte Carben-Kupfer-Borylkomplexe

### 6.1. Synthese linearer und $\mu$ -Bcat-verbrückter NHC-Kupfer-Borylkomplexe

Seit den ersten unabhängigen Erwähnungen von Kupfer(I)-katalysierten Borierungsreaktionen von organischen Substraten durch MIYAURA *et al.* und HOSOMI *et al.* im Jahr 2000 wurde viel auf diesem Gebiet geforscht.<sup>[162,163]</sup> Innerhalb dieser Forschung ist die Borierung mithilfe einer (NHC)Cu(I)-Spezies ein spezielles Themengebiet. Die Reduktion von CO<sub>2</sub> oder die Borierung von Arylhalogeniden sind nur zwei Beispiele eines sehr großen Anwendungsfeldes.<sup>[70,164]</sup> Neben einem der am meisten genutzten Borylliganden Bpin gibt es eine ganze Reihe strukturell untersuchter linearer NHC-stabilsierter Kupfer(I)-Borylkomplexe (Abbildung 6-1).<sup>[35,70,71,165,166]</sup>

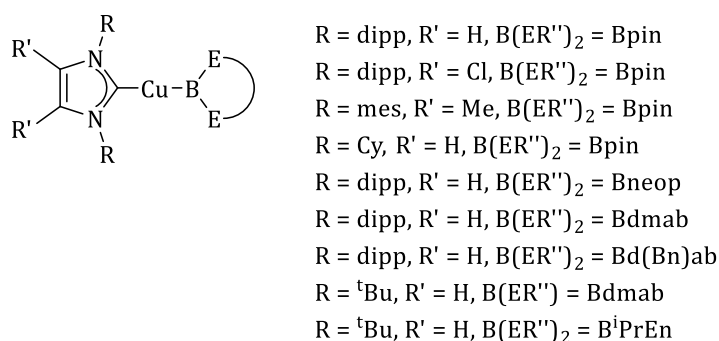
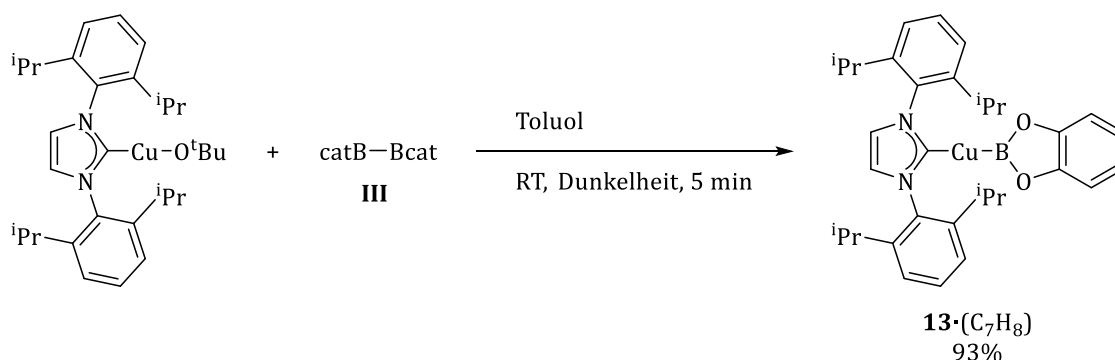


Abbildung 6-1: Literaturbeispiele für lineare NHC-stabilisierte Kupfer(I)-borylkomplexe. <sup>[35,70,71,165,166]</sup>

Zwei wichtige Liganden in kupferkatalysierten Borylierungen sind Bpin und Bcat.<sup>[17,43,70,162-166,167,168]</sup> Hervorzuheben ist, dass bis jetzt noch kein linearer NHC-stabilsierter Bcat-Komplex isoliert wurde. Aus diesem Grund soll nun die Synthese und Struktur von NHC-Cu(I)-Bcat Komplexen untersucht werden.

Seit dem Jahr 2005 ist die Synthese des linearen Komplexes [(IDipp)Cu-Bpin] (**VIII**) von SADIGHI *et al.* bekannt.<sup>[70]</sup> Dabei erfolgt eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese bei der Umsetzung von [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu]<sup>[115-117]</sup> mit B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**). Analog dazu soll nun der entsprechende Catechol-borylkomplex [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**) synthetisiert werden (Schema 6-1). Die Reaktion von [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] mit B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) in Toluol lieferte [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**) mit einer Ausbeute von 91%.



Schema 6-1: Synthese der NHC-Kupferkomplexe **VIII** und **13**.<sup>[70]</sup>

Farblose kristalline Prismen von [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) können direkt aus der Reaktionslösung in Toluol bei -40 °C gewonnen werden. **13**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp *P*2<sub>1</sub>/*n* mit vier Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 6-2 links). Zum Vergleich ist die literaturbekannte Verbindung [(IDipp)Cu-Bpin] (**VIII**) gezeigt (Abbildung 6-2 rechts).<sup>[70]</sup>

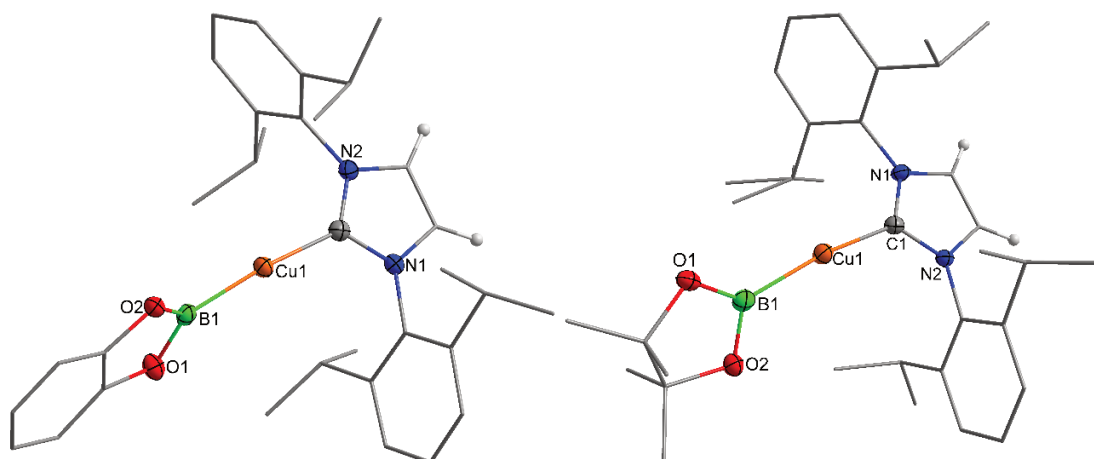
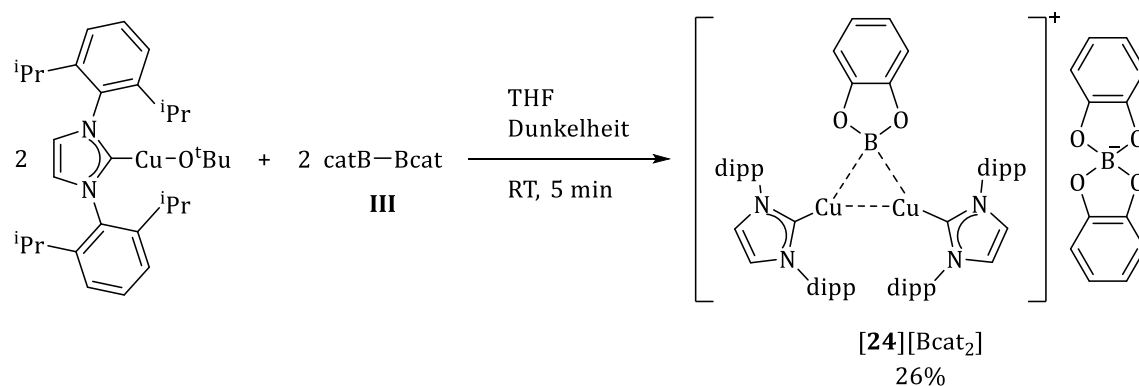


Abbildung 6-2: Strukturen von [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**) aus **13**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> und [(IDipp)Cu-Bpin] (**VIII**)<sup>[70]</sup> im Kristall; *d*(**13**)/Å: C1-Cu1 1.923(2), Cu1-B1 1.975(2),  $\angle$ (**13**)/°: C1-Cu1-B1 172.23(9); *d*(**VIII**)<sup>[70]</sup>/Å: C1-Cu1 1.937(2), Cu1-B1 1.975(2),  $\angle$ (**VIII**)<sup>[70]</sup>/°: C1-Cu1-B1 172.23(9).

Der Vergleich mit der Struktur von **VIII**<sup>[70]</sup> zeigt, dass der Borylligand nur wenig Einfluss auf die Komplexgeometrie hat. Die Kupfer-Bor-Bindung ist in **13** etwas kürzer und der Kohlenstoff-Kupfer-Bor-Winkel liegt etwas näher an einer linearen Anordnung.

Alternativ wurde die Umsetzung von [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] mit B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) aufgrund der besseren Löslichkeit letztlich auch in THF durchgeführt. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte jedoch, dass in diesem Fall kein lineares [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**) erhalten wird, sondern ein [((IDipp)Cu)<sub>2</sub>( $\mu$ -Bcat)]<sup>+</sup>-Kation (**[24]<sup>+</sup>**) mit [Bcat<sub>2</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion, es liegt das Salz **[24]**[Bcat<sub>2</sub>] vor (Schema 6-2, Abbildung 6-3).



Schema 6-2: Synthese des  $[(\text{IDippCu})_2(\mu\text{-Bcat})][\text{Bcat}_2]$  ( $[\text{24}][\text{Bcat}_2]$ ) in THF.

Farblose, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{24}][\text{Bcat}_2]$  konnten durch Übersichten der Reaktionslösung in THF mit *n*-Pentan und Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$  gewonnen werden.  $[\text{24}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/c$ .

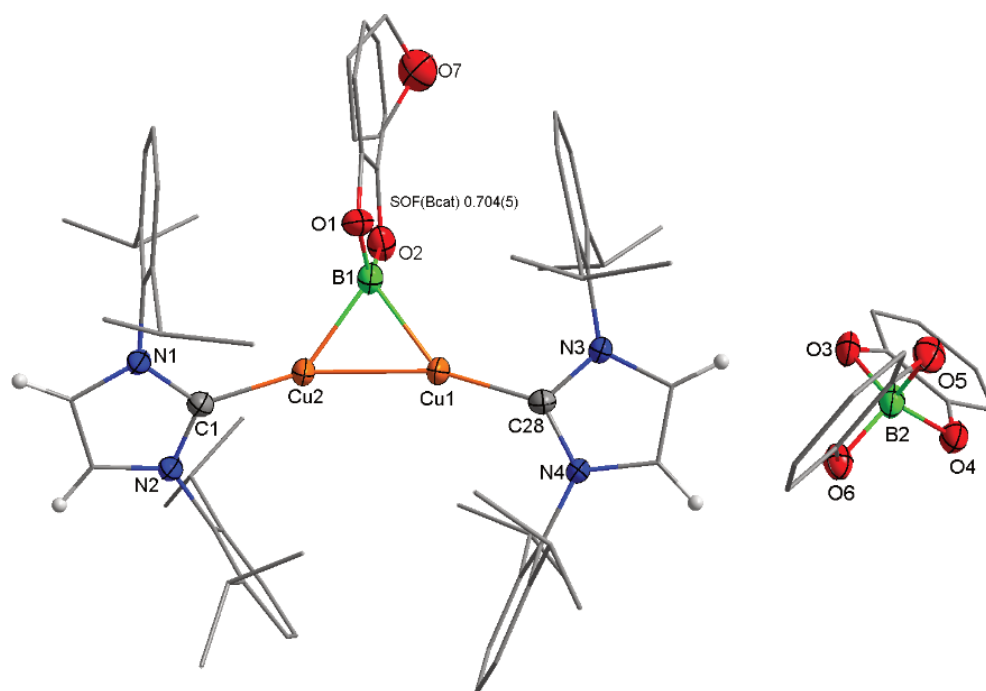


Abbildung 6-3: Struktur von  $[\text{24}][\text{Bcat}_2]$  aus  $[\text{24}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2$  im Kristall;  $d([\text{24}][\text{Bcat}_2])/\text{\AA}$ : C1-Cu2 1.920(3), C28-Cu1 1.925(3), Cu1-B1 2.060(4), Cu2-B1 2.043(4),  $\angle([\text{24}][\text{Bcat}_2])^\circ$ : Cu1-B1-Cu2 72.8(2), B1-Cu1-Cu2 53.3(1), B1-Cu2-Cu1 53.9(1).

Zu beachten ist der kurze Kupfer-Kupfer-Abstand, welcher mit  $1.920(3) \text{ \AA}$  deutlich unter dem Kupfer-Kupfer-Abstand in elementarem Kupfer ( $2.556 \text{ \AA}$ ) liegt.<sup>[3]</sup> Außerdem ist das Cu-B-Cu-Motiv nicht ganz symmetrisch. Es gibt kleine Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln – beispielsweise B1-Cu1  $2.060(4) \text{ \AA}$ , B1-Cu2  $2.043(4) \text{ \AA}$ , B1-Cu1-C28  $143.42(14)^\circ$ , B1-Cu2-C1  $142.96(14)^\circ$  –

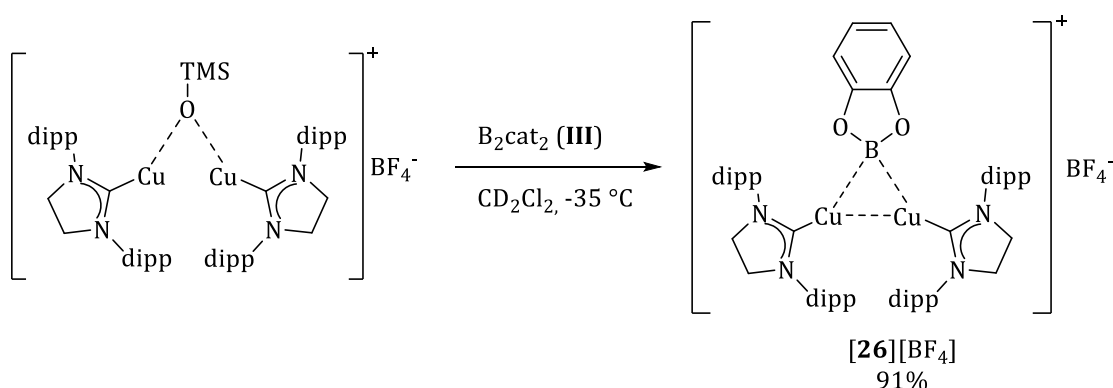


diese sind aber sehr gering. Es ist anzunehmen, dass innerhalb dieser Cu-B-Cu-Einheit eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung vorliegt, wie beispielsweise von MARDER *et al.* für einen Cobalt-Komplex postuliert wurde (vgl. Abbildung 1-15, Seite 18).<sup>[65]</sup> Zuletzt muss erwähnt werden, dass die verbrückende Boryleinheit nicht vollständig besetzt ist, der Besetzungsfaktor wurde zu 0.704(5) verfeinert. Es kann ein THF-Molekül (O7) überlappend mit der Bcat-Einheit gefunden werden.

Es bleiben einige Fragen offen, die bisher noch nicht beantwortet werden können. Folgende Fragestellungen sollen nachfolgend diskutiert werden:

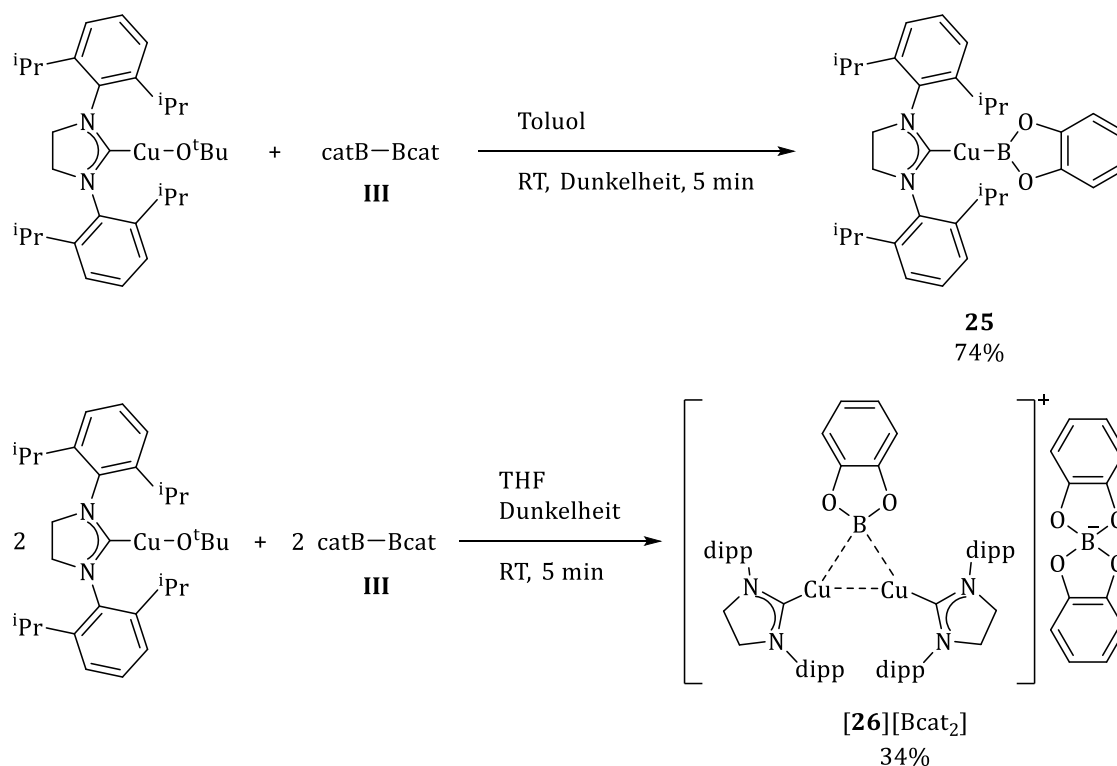
- Wie kommt es zur Bildung des [Bcat<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Gegenions? Es ist bereits bekannt, dass dieses Spiroborat [Bcat<sub>2</sub>]<sup>-</sup> häufig gebildet wird, oft auch als Neben- oder Zerfallsprodukt von Übergangsmetallborylkomplexen.<sup>[169–188]</sup>
- Wo verbleiben die überzähligen Boratome und ein Catecholsubstituent?
- Welcher anionische Ligand besetzt die Koordinationsstelle des Borylliganden, wenn diese nicht von einem Bcat-Liganden beansprucht wird?

Zunächst ist zu erwähnen, dass die aus THF gewonnen Kristalle ein Strukturmotiv zeigen, dass bereits von SADIGHI *et al.* beschrieben wurde, jedoch mit dem analogen gesättigten NHC-Liganden (SIDipp = 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden).<sup>[168]</sup> Auch hierbei wird eine Kupfer-Kupfer-Wechselwirkung und eine verbrückende  $\mu$ -Bcat Einheit beobachtet. In diesem Fall sollte  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{BF}_4]$  (**[26]**[BF<sub>4</sub>]) gezielt aus einem  $\mu$ -silylverbrückten Dikupferkomplex erzeugt werden (Schema 6-3).



Schema 6-3: Synthese des  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{BF}_4]$  (**[26]**[BF<sub>4</sub>]) nach SADIGHI *et al.*<sup>[168]</sup>

Es ist festzuhalten, dass das Strukturmotiv nicht vom eingesetzten NHC-Liganden abhängig ist. Um dies zu bestätigen, sollten auch die entsprechenden (SIDipp)Cu-Borylkomplexe ausgehend von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$ <sup>[189–191]</sup> dargestellt werden. In Analogie zu den zwei (IDipp)Cu-Bcat Komplexen **13** und **[24]**[Bcat<sub>2</sub>] wurden  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bcat}]$  (**25**) und  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{Bcat}_2]$  (**[26]**[Bcat<sub>2</sub>]) in Toluol beziehungsweise in THF erhalten (Schema 6-4).



Schema 6-4: Synthesen von **25** und **[26][Bcat<sub>2</sub>]** in Toluol beziehungsweise THF.

So können auch für das gesättigte NHC – je nach verwandtem Lösungsmittel – zwei verschiedene Komplexe erhalten werden (Abbildung 6-4). Beide SIDipp-Derivate **25** und **[26][Bcat<sub>2</sub>]** kristallisieren in monoklinen Raumgruppentypen,  $P2_1/n$  beziehungsweise  $P2_1/c$ . Der lineare Komplex **25** konnte als kristalliner Feststoff als Solvat **25**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionsmischung in Toluol erhalten werden, Kristalle von Verbindung **[26][Bcat<sub>2</sub>]** konnten aus über Kalium getrocknetem THF-*d*<sub>8</sub> gewonnen werden.

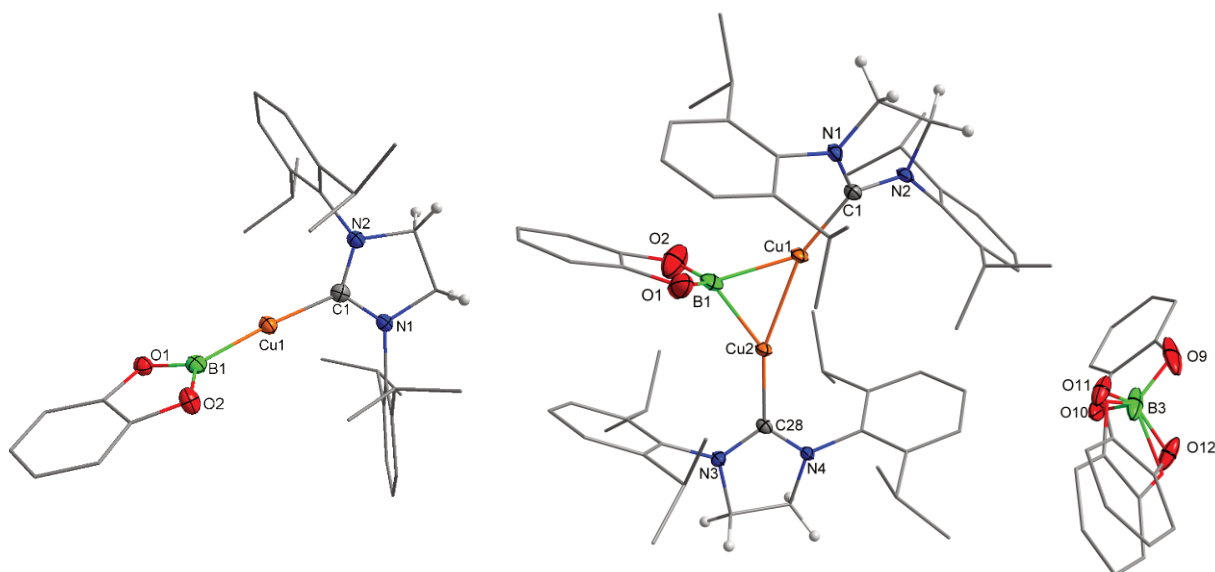
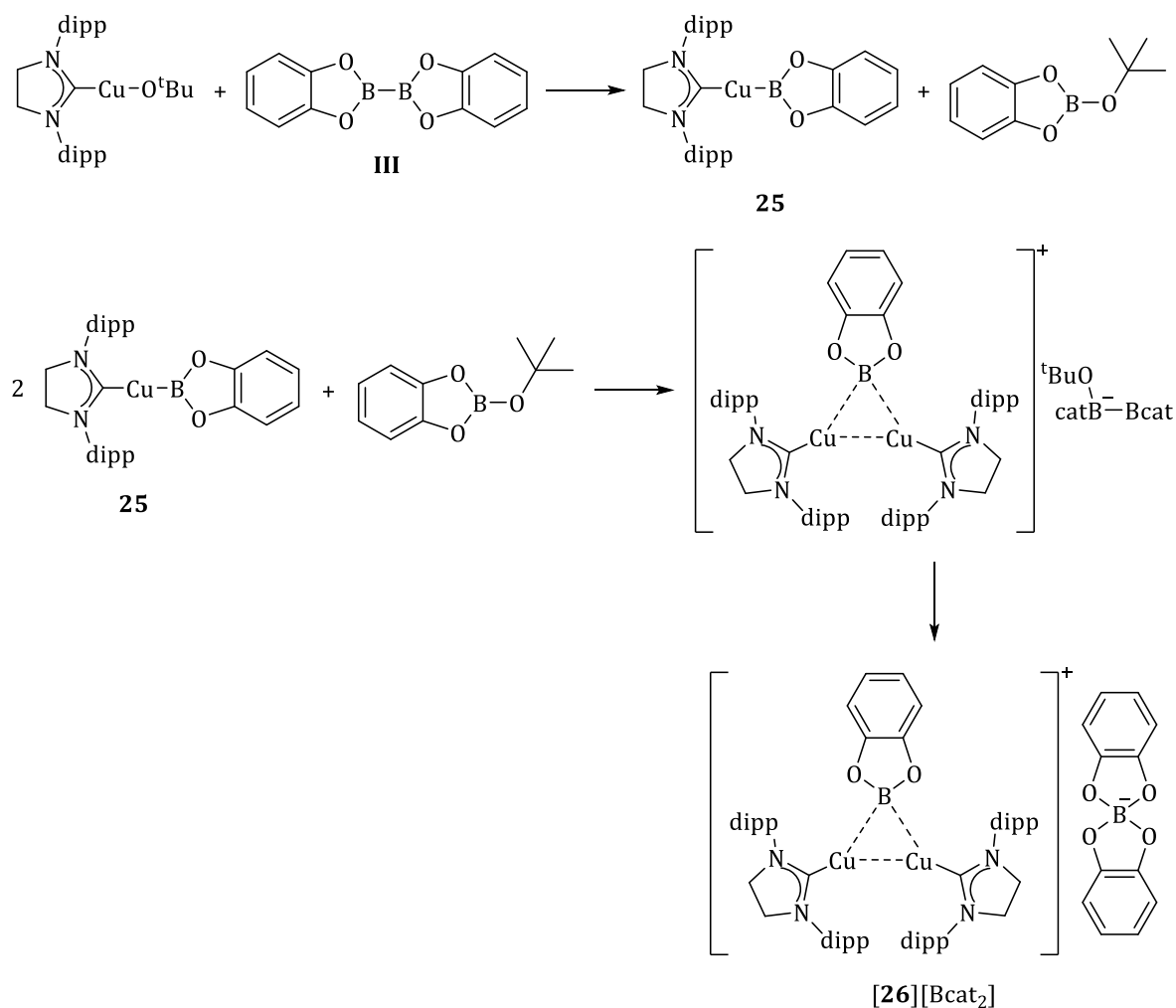


Abbildung 6-4: Strukturen von **25** aus  $25 \cdot C_7H_8$  und  $[26][Bcat_2]$  im Kristall, dargestellt ist nur eine der zwei Formel-einheiten der asymmetrischen Einheit;  $d(\mathbf{25})/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.931(2), Cu1-B1 1.978(2),  $\angle(\mathbf{25})/^\circ$ : C1-Cu1-B1 172.52(7);  $d([26][Bcat_2])/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.939(3), C28-Cu2 1.931(3), Cu1-Cu2 2.4192(5), Cu1-B1 2.093(4), Cu2-B1 2.058(4),  $\angle([26][Bcat_2])/^\circ$ : Cu1-B1-Cu2 71.3(1), B1-Cu1-Cu2 53.7(1), B1-Cu2-Cu1 55.1(1).

In  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bcat}]$  ( $25 \cdot C_7H_8$ ) weicht der C-Cu-B-Winkel nur um etwa  $7^\circ$  von den idealen  $180^\circ$  ab. Dies ist jedoch der Packung im Kristall zuzuschreiben und auch vergleichbar mit den Kohlenstoff-Kupfer-Bor-Winkeln in  $[(\text{IDipp})\text{Cu}-\text{Bpin}]$  (**VIII**) und  $[(\text{IDipp})\text{Cu}-\text{Bcat}]$  (**13**).

Im Vergleich zu der Struktur von  $[24][Bcat_2]$  fällt auf, dass der Kupfer-Kupfer-Abstand im Falle des  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[Bcat_2]$  ( $[26][Bcat_2]$ ) etwas länger ist. Jedoch liegt auch dieser noch unter dem Cu-Cu-Abstand in elementarem Kupfer ( $2.556 \text{ \AA}$ ).<sup>[3]</sup> Auf Seite 172 ff. wird auf diese Beobachtung genauer eingegangen. Die Cu-B-Cu-Einheit in  $[26][Bcat_2]$  ist etwas stärker verzerrt als in  $[24][Bcat_2]$ , wobei auch das durch Packungseffekte im Kristall zu erklären ist.

Erneut ist  $[Bcat_2]^-$  als Gegenion vorhanden, wobei weiterhin unklar bleibt, wie dieses gebildet wird. Zur Klärung wird zunächst der postulierte Reaktionsverlauf betrachtet (Abbildung 6-5).



Schema 6-5: Postulierter Reaktionsweg zur Bildung des verbrückten Komplexes **[26][Bcat<sub>2</sub>]**.

Zur Synthese des linearen Komplexes **25** reagieren äquimolare Mengen  $[(SIDipp)Cu-O^tBu]$  und  $B_2cat_2$  (**III**) unter Bildung von einem Äquivalent  $catB-O^tBu$ . Es ist anzunehmen, dass diese *in situ* gebildete Lewis-Säure mit dem entstandenen linearen  $[(SIDipp)Cu-Bcat]$  (**25**) reagiert, den nukleophilen Borylliganden unter Bildung von  $[catB(O^tBu)-Bcat]^-$  abstrahiert und somit **[26][catB(O<sup>t</sup>Bu)-Bcat]** entsteht. Das Anion  $[catB(O^tBu)-Bcat]^-$  scheint dann weiter zum Spiroborat  $[Bcat_2]^-$  zu reagieren. Um diese These zu stützen, wurden zwei Versuche durchgeführt und mittels *in situ* NMR-Spektroskopie verfolgt. Zum einen wurde  $catB-O^tBu$  – dargestellt durch Reaktion von  $catB-Cl$  mit  $KO^tBu$  – mit dem isolierten linearen Komplex **25** zur Reaktion gebracht. Zum anderen wurde  $B_2cat_2$  (**III**) mit  $KO^tBu$  zur Reaktion gebracht, um das vermutlich intermediär vorliegende Addukt  $[catB(O^tBu)-Bcat]^-$  zu generieren. Abbildung 6-5 zeigt NMR-Spektren der Reaktion von **25** mit  $catB-O^tBu$  und eine authentische Probe von  $catB-O^tBu$ .

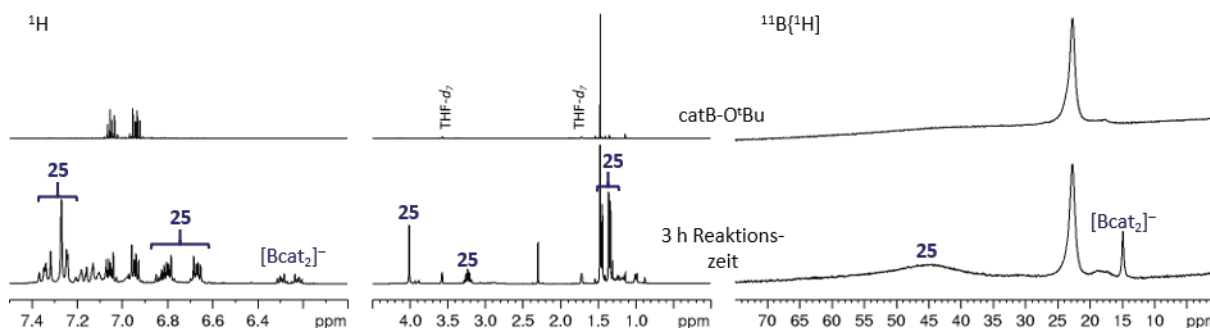


Abbildung 6-5: NMR-Spektren zur Reaktion von **25** mit catB-O<sup>t</sup>Bu (<sup>1</sup>H (links und Mitte) und <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (rechts), THF-*d*<sub>8</sub>, RT, 300 und 96 MHz).

Nach drei Stunden Reaktionszeit können neben den Signalen des linearen Komplexes **25** weitere Signale beobachtet werden. Vor allem die zwei symmetrischen Multipletts um  $\delta = 6.25$  ppm sind zu beachten. Die Signalform spricht hier für das Vorhandensein einer Cateholeinheit. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum kann ein neues Signal bei  $\delta = 15$  ppm beobachtet werden. Dieses ist deutlich schmäler als das Signal von catB-O<sup>t</sup>Bu und liegt bei einer chemischen Verschiebung, die schon für [Bcat<sub>2</sub>]<sup>-</sup> berichtet wurde.<sup>[169–188]</sup> Dies deutet darauf hin, dass durch Reaktion von [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) mit catB-O<sup>t</sup>Bu zumindest auch die spiro-Verbindung [Bcat<sub>2</sub>]<sup>-</sup> gebildet wird. Nach achtzehn Stunden Reaktionszeit wurden farblose, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Diese zeigen erneut das bekannte [((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>( $\mu$ -Bcat)][Bcat<sub>2</sub>] (**[26]**[Bcat<sub>2</sub>]), allerdings als Mischkristall bestehend aus **[26]**[Bcat<sub>2</sub>] und dem  $\mu$ -hydridverbrückten Komplex **[27]**[Bcat<sub>2</sub>] (siehe Seite 136 ff. und 172 ff.). Dies belegt, dass durch die Reaktion von catB-O<sup>t</sup>Bu mit [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) der verbrückte Komplex **[26]**[Bcat<sub>2</sub>] erhalten wird.

In einem weiteren Versuch sollte das vermutete Intermediat [catB(O<sup>t</sup>Bu)-Bcat]<sup>-</sup> isoliert werden. Dazu wurden B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) und [K(18-K-6)][O<sup>t</sup>Bu] in deuteriertem THF umgesetzt und die Reaktion zeitaufgelöst mittels *in situ* NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 6-6).

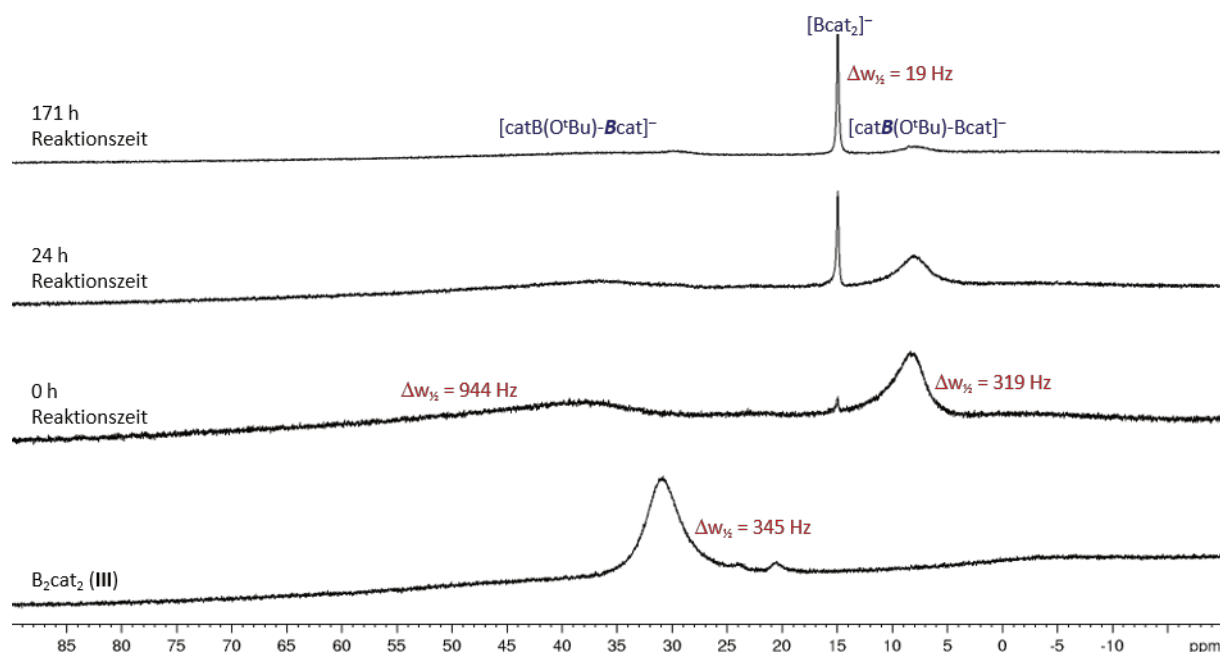


Abbildung 6-6: NMR-Spektren zur Reaktion von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (III) mit  $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{O}^t\text{Bu}]$  ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{THF-}d_8$ , RT, 96 MHz).

Für  $[\text{catB}(\text{O}^t\text{Bu})\text{-Bcat}]^-$  werden zwei Signale erwartet, ein deutlich verbreitertes Signal für das dreifach koordinierte Boratom und ein schmaleres Signal für das vierfach koordinierte Boratom, so wie es beispielsweise auch für  $\text{K}[\text{pinB}(\text{O}^t\text{Bu})\text{-Bpin}]$  berichtet wird.<sup>[101]</sup> Tatsächlich werden direkt nach Beginn der Reaktion ein breites Signal bei  $\delta = 40 \text{ ppm}$  und ein schmaleres Signal bei  $\delta = 8 \text{ ppm}$  beobachtet. Nach drei Stunden Reaktionszeit zeigt sich ein weiteres scharfes Signal bei  $\delta = 15 \text{ ppm}$ . Innerhalb der überwachten Reaktionszeit von insgesamt 171 Stunden nehmen die Intensitäten der Signale bei  $\delta = 40 \text{ ppm}$  und  $\delta = 8 \text{ ppm}$  immer weiter ab, während die Intensität des Signals bei  $\delta = 15 \text{ ppm}$  weiter zunimmt. Die chemische Verschiebung des scharfen Signals wurde auch im vorhergehenden NMR-Versuch beobachtet (vgl. Abbildung 6-5). Das zeigt, dass durch Reaktion von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (III) mit  $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{O}^t\text{Bu}]$  tatsächlich zunächst ein Addukt der Art  $[\text{catB}(\text{O}^t\text{Bu})\text{-Bcat}]^-$  entsteht, welches sich jedoch in das Spiroborat  $[\text{Bcat}_2]^-$  umwandelt. Es bleibt aber ungeklärt, wo die fehlende  $[\text{B-O}^t\text{Bu}]$ -Einheit verbleibt, da die erhaltenen NMR-Daten darüber keinen Aufschluss geben.

Da zumindest im NMR-Versuch  $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{catB}(\text{O}^t\text{Bu})\text{-Bcat}]$  identifiziert werden konnte, sollte dieses Addukt im Folgenden isoliert und charakterisiert werden. Aus der Reaktionsmischung in einem 1:1-Gemisch aus Diethylether und Toluol bei Raumtemperatur können farblose kubische Kristalle von  $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{Bcat}_2]$  gewonnen werden.  $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{Bcat}_2]$  kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 6-7).

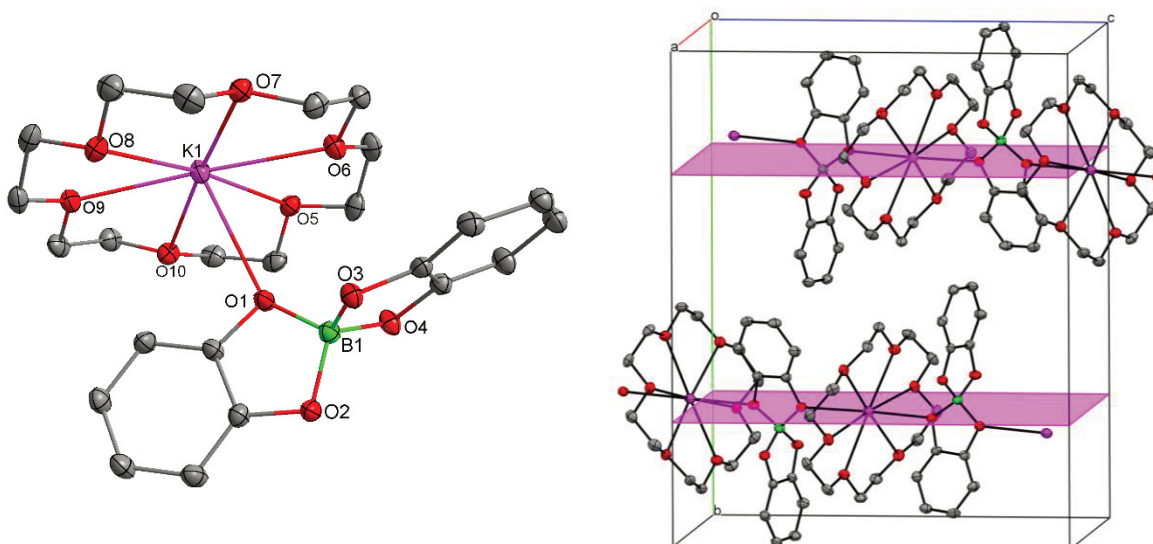
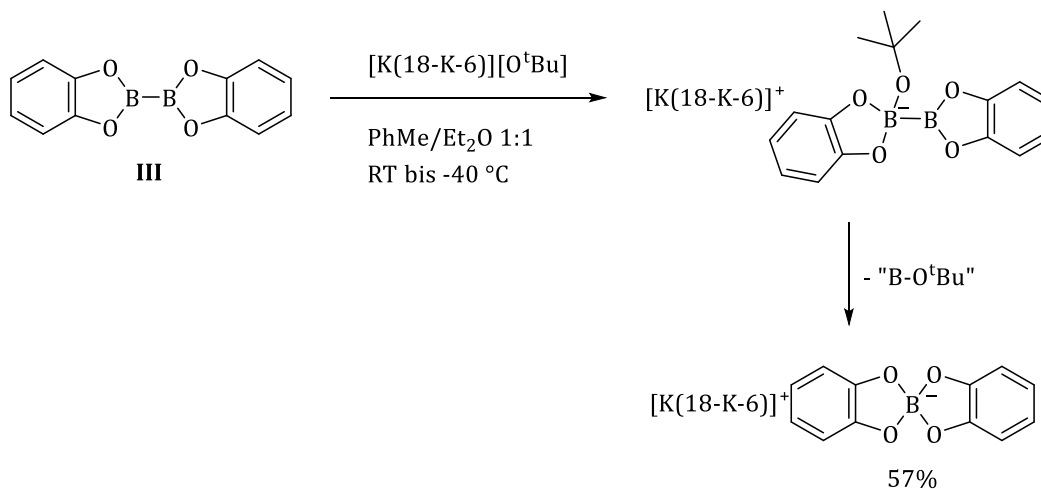


Abbildung 6-7: Struktur von  $[K(18-K-6)][Bcat_2]$  im Kristall, Ausschnitt der Elementarzelle mit Gleitspiegelebene (rosa markiert);  $d([K(18-K-6)][Bcat_2])/Å$  O1-K1 3.0658(8).

$[K(18-K-6)][Bcat_2]$  bildet im Festkörper polymere Ketten aus der in Abbildung 6-7 links gezeigten Baueinheit. Diese Ketten liegen, wie in Abbildung 6-7 rechts zu sehen, entlang der Gleitspiegelebenen (rosa markiert).

Dies zeigt deutlich, dass die Bildung dieses spiro-Anions  $[Bcat_2]^-$  thermodynamisch bevorzugt sein muss (Schema 6-6).



Schema 6-6: Synthese von  $[K(18-K-6)][Bcat_2]$ .

Jedoch muss weiterhin geklärt werden, wo das zweite Äquivalent Bor und die *tert*-Butoxidgruppe verbleiben. Eine nachvollziehbare Vermutung ist, dass dieses zweite Boratom von den Glasgeräten abstrahiert wird, welche aus Borosilikatglas gefertigt sind.

Bisher nicht erwähnt wurde, dass die  $\mu$ -Bcat-Einheit in den Kristallstrukturanalysen von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{Bcat}_2]$  (**[26]** $[\text{Bcat}_2]$ ) in nur einem Fall zu 100% besetzt ist (vgl. Abbildung 6-4 rechts). Es wurden insgesamt sieben Einkristalle von **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  vermessen, bei denen eine Besetzung des Bcat-Liganden von 25% bis 92% beobachtet wird (vgl.

Tabelle 6-1 auf Seite 172). Zunächst stellt sich die Frage, was genau der Gegenpart ist, was also die restlichen 75% bis 8% besetzt. Die Antwort dazu konnte „crystal picking“ liefern: Bei der Präparation aller Kristalle von **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  wurden unter dem Mikroskop zwei verschieden geformte Kristallsorten beobachtet. Beide konnten – bis auf eine Ausnahme vgl. Seite 133 – jeweils aus mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösungen in THF bei -40 °C erhalten werden. Bei den blockförmigen Kristallen handelte es sich jedes Mal um **[26]** $[\text{Bcat}_2]$ , wobei insgesamt sieben Datensätze mit verschiedenen Besetzungsfaktoren der Bcat-Einheit erhalten wurden. Daneben wurden auch Büschel bestehend aus plättchenförmigen Kristallen gefunden (Abbildung 6-8). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass neben einem  $\mu$ -verbrückenden Bcat-Liganden auch ein Hydridoligand zwischen den beiden Kupferatomen eingebaut werden kann, es liegt  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-H})[\text{Bcat}_2]$  (**[27]** $[\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2$ ) vor. **[27]** $[\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2$  kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp  $P2_12_12_1$ . Es gelang im Laufe der Arbeit nur ein einziges Mal **[27]** $[\text{Bcat}_2]$  in reiner Form zu isolieren und umfassend zu charakterisieren. Es konnte außerdem eine zu **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  isostrukturelle Festkörperstruktur von **[27]** $[\text{Bcat}_2]$  aus einer Reaktionslösung in THF bei Raumtemperatur erhalten werden. Dieses Polymorph **[27]** $[\text{Bcat}_2]$  kristallisiert wie **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$ .

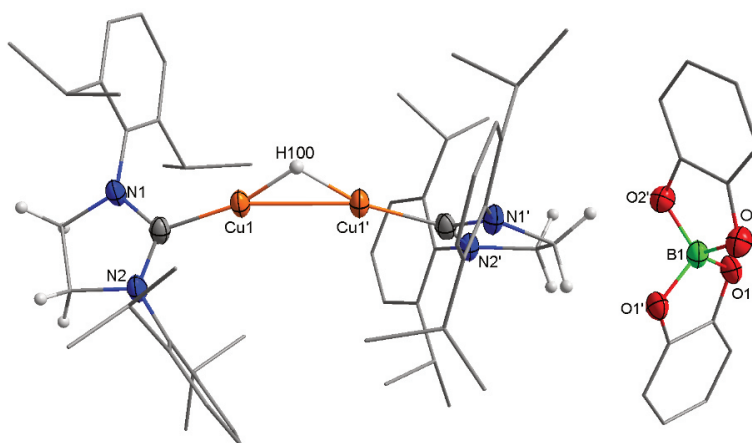


Abbildung 6-8: Struktur von **[27]** $[\text{Bcat}_2]$  aus **[27]** $[\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2$  im Kristall;  $d([\text{27}][\text{Bcat}_2])/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.914(3), Cu1-Cu1' 2.5554(7), Cu1-H(100) 1.56(2),  $\angle([\text{27}][\text{Bcat}_2])/\text{\textcircled{C}}$ : Cu1-H(100)-Cu1' 110.00(2), H(100)-Cu1-Cu1' 35.00(1).

Sowohl das Kation  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-H})^+$  (**[27]** $^+$ ) als auch das Anion  $[\text{Bcat}_2]^-$  in **[27]** $[\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2$  liegen auf zweizähligen Drehachsen des orthorhombischen Raumgruppentyps  $P2_12_12_1$ . Daraus ergibt



sich, dass nur eine Hälfte der Formeleinheit die asymmetrische Einheit bildet. Abbildung 6-9 zeigt zur Veranschaulichung die Elementarzelle.

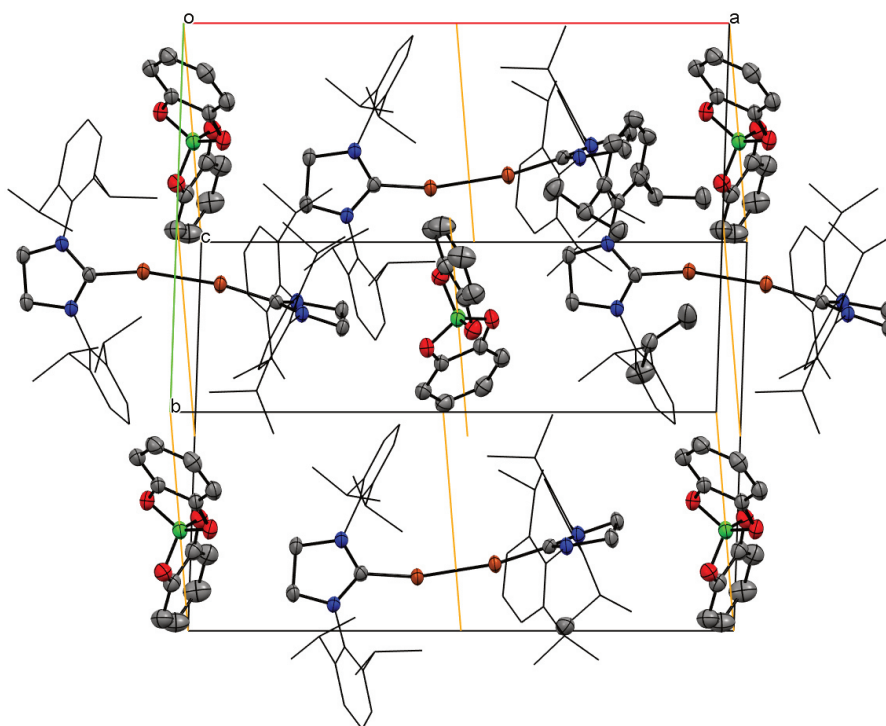


Abbildung 6-9: Ausschnitt der Elementarzelle von  $[27][Bcat_2]$ , orange: 2-Achsen.

Da der  $\mu$ -Bcat-Komplex  $[26][Bcat_2]$  und der  $\mu$ -Hydrido-Komplex  $[27][Bcat_2]$  immer zusammen beobachtet wurden, lässt das die Schlussfolgerung zu, dass sich dieser Komplex  $[27][Bcat_2]$  immer auch bildet, wenn der verbrückte  $\mu$ -Bcat Komplex  $[26][Bcat_2]$  entsteht. Um die Hydridquelle zu identifizieren, wurden zunächst mehrere Versuche unternommen, um die Bildung von  $[27][Bcat_2]$  zu verhindern. Dazu wurden das käuflich erworbene  $B_2cat_2$  (**III**) umkristallisiert, das verwandte THF und THF- $d_8$  frisch über Kalium getrocknet und gelagert und die verwandten Glasgefäße zunächst mehrere Stunden mit dem getrockneten THF gespült. Es gelang jedoch nur in nur einem Fall, einen Einkristall zu erhalten, bei dem der verbrückte  $\mu$ -Bcat-Ligand vollständig besetzt ist. Die erhaltenen Kristalle wurden unter rigorosem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit aufgearbeitet. Das NMR-Spektrum dieser Kristalle zeigte aber, dass es sich bei dem erhaltenen Feststoff nicht um eine einzige Verbindung handelt, sondern um ein Gemisch mehrerer Spezies. In Kapitel 0 werden die NMR-Spektren von  $[26][Bcat_2]$  noch einmal detailliert beschrieben.

Da trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nur in einem Einkristall der Hydridokomplex  $[27][Bcat_2]$  nicht beobachtet wurde, musste eine anders geartete Hydridquelle gefunden werden. Als letzte Möglichkeit blieb hierfür nur das verwandte Glas selbst. Daher wurden für einen neuerlichen Versuch, den  $\mu$ -Bcat-Komplex  $[26][Bcat_2]$  rein zu isolieren, die zu verwendenden Glasgeräte mithilfe von TMS-Cl silyliert.

Dadurch werden die endständigen OH-Gruppen des Glases als OTMS-Gruppen geschützt. In einem so deaktivierten Glasgefäß wurde nun die Synthese von  $[[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})][\text{Bcat}_2]$  (**[26]** $[\text{Bcat}_2]$ ) durchgeführt. Auch hier konnten nach etwa sechszehn Stunden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  farblose Kristalle aus der mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in THF gewonnen werden. Diese zeigten jedoch nicht das erhoffte Ergebnis, sondern ein zweites Polymorph des linearen Komplexes  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**(25)** $\cdot(\text{THF})_2$ ) (Abbildung 6-10). Dieses Polymorph kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

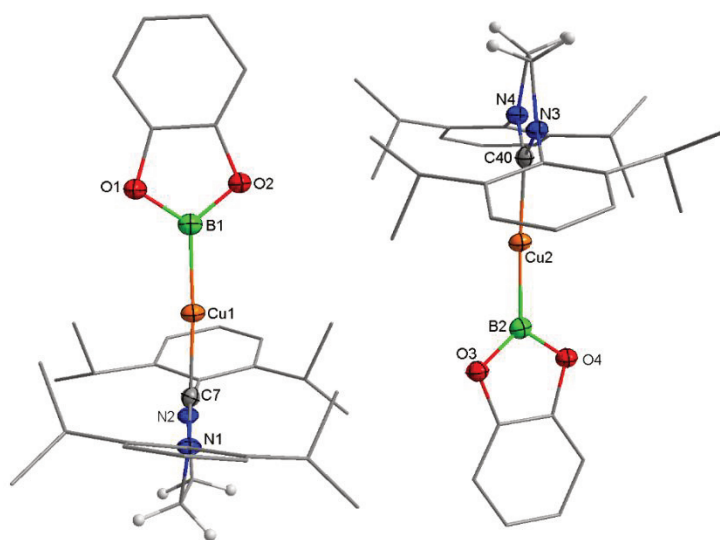


Abbildung 6-10: Struktur von **25** aus **25** $\cdot(\text{THF})_2$ ;  $d(\mathbf{25})/\text{\AA}$ : C7-Cu1 1.929(2), Cu1-B1 1.978(2), C40-Cu2 1.932(2), Cu2-B2 1.979(2);  $\angle(\mathbf{25})/^\circ$ : C-Cu1-B1 175.51(6), C40-Cu2-B2 175.98(6).

Dies zeigt, dass zum einen die Bildung des  $\mu$ -Hydridokomplexes **[27]** $[\text{Bcat}_2]$  nur dann erfolgt, wenn die Glasoberfläche nicht deaktiviert ist. Des Weiteren wird deutlich, dass auch für die Bildung des  $\mu$ -Bcat-Komplexes **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  die Glasoberfläche scheinbar als Reaktionspartner nötig ist. Dies gibt zusammen den Hinweis, dass das gleichzeitige Vorhandensein der beiden Spezies **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  und **[27]** $[\text{Bcat}_2]$  ein intrinsisches Problem darstellt. Wenn die Glasoberfläche deaktiviert ist, ist keine Hydridquelle vorhanden, sodass das Kation **[27]** $^+$  nicht gebildet werden kann. Außerdem kann  $[\text{Bcat}_2]^-$  nicht gebildet werden, was die These unterstützt, dass die Glasoberfläche für dessen Bildung eine Rolle spielt. Das bedeutet, wenn  $[\text{Bcat}_2]^-$  nicht gebildet wird, wird auch **[27]** $[\text{Bcat}_2]$  und somit auch **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  nicht erhalten. Es scheint also unmöglich, Komplex **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  rein zu isolieren.

6.1.1. NMR-Spektroskopie –  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat/H})[\text{Bcat}_2]$  ( $[\text{26}_{\text{x}}\text{27}_{\text{y}}][\text{Bcat}_2]$ )

Wie bereits erläutert, wurden  $[\text{26}][\text{Bcat}_2]$  und  $[\text{27}][\text{Bcat}_2]$  immer zusammen in unterschiedlich zusammengesetzten Gemischen  $[\text{26}_{\text{x}}\text{27}_{\text{y}}][\text{Bcat}_2]$  erhalten. Dies zeigen auch die NMR-Spektren von  $[\text{26}_{\text{x}}\text{27}_{\text{y}}][\text{Bcat}_2]$ , es wurde immer Gemische aus wenigstens drei Spezies beobachtet (Abbildung 6-11).

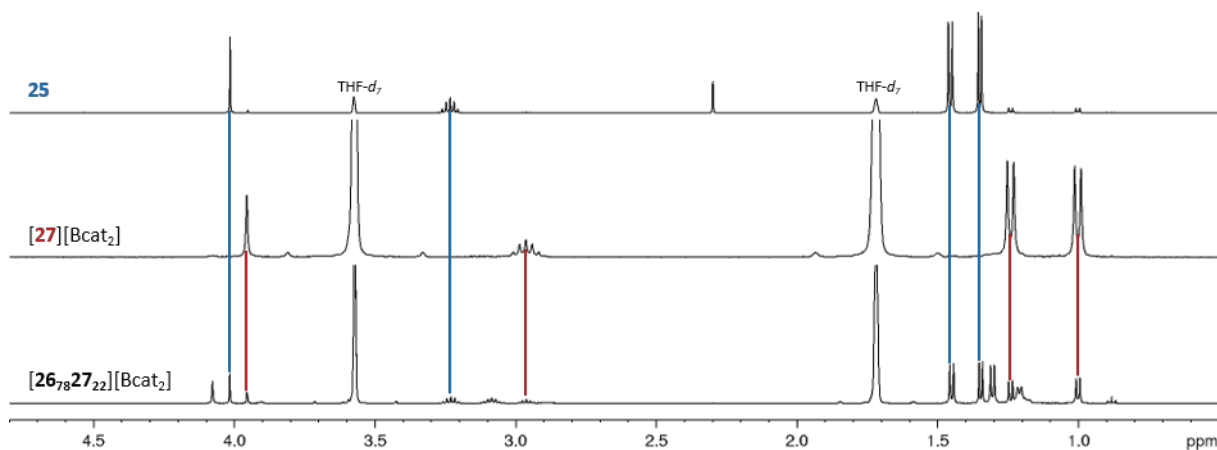


Abbildung 6-11: Vergleichende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **25** (oben),  $[\text{27}][\text{Bcat}_2]$  (Mitte) und  $[\text{26}_{0.78}\text{27}_{0.22}][\text{Bcat}_2]$  (unten) (THF- $d_8$ , RT, 500 MHz, 300 MHz).

Ein Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{26}_{0.78}\text{27}_{0.22}][\text{Bcat}_2]$  mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des linearen Komplexes  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) und  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-H})$  ( $[\text{27}][\text{Bcat}_2]$ ) zeigt, dass diese beiden Komplexe auch hier vorhanden sind. Dass der  $\mu$ -Hydridokomplex  $[\text{27}][\text{Bcat}_2]$  beobachtet wird, ist nicht überraschend, da beide verbrückten Spezies  $[\text{27}][\text{Bcat}_2]$  und  $[\text{26}][\text{Bcat}_2]$  zusammen auskristallisieren. Wieso jedoch auch der lineare Komplex **25** beobachtet wird, bleibt zu klären. Es wird ein weiterer Signalsatz beobachtet, dessen chemische Verschiebungen und Signalformen auf das Vorhandensein eines SIDipp-Liganden und einer Catecholeinheit hindeuten. Aufgrund der chemischen Verschiebungen ist anzunehmen, dass es sich bei letzterem um  $[\text{Bcat}_2]^-$  handelt. Es wäre nach aktuellem Kenntnisstand denkbar, dass es sich bei dem übrigen Signalsatz um  $[\text{26}]^+$  handelt. Es bleibt zu klären, ob es sich tatsächlich um diesen Komplex handelt, im Folgenden werden diese Signale als „unbekannten Spezies“ bezeichnet. Um Klarheit über diese unbekannte Spezies zu erlangen, soll zunächst das  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum diskutiert werden (Abbildung 6-12).

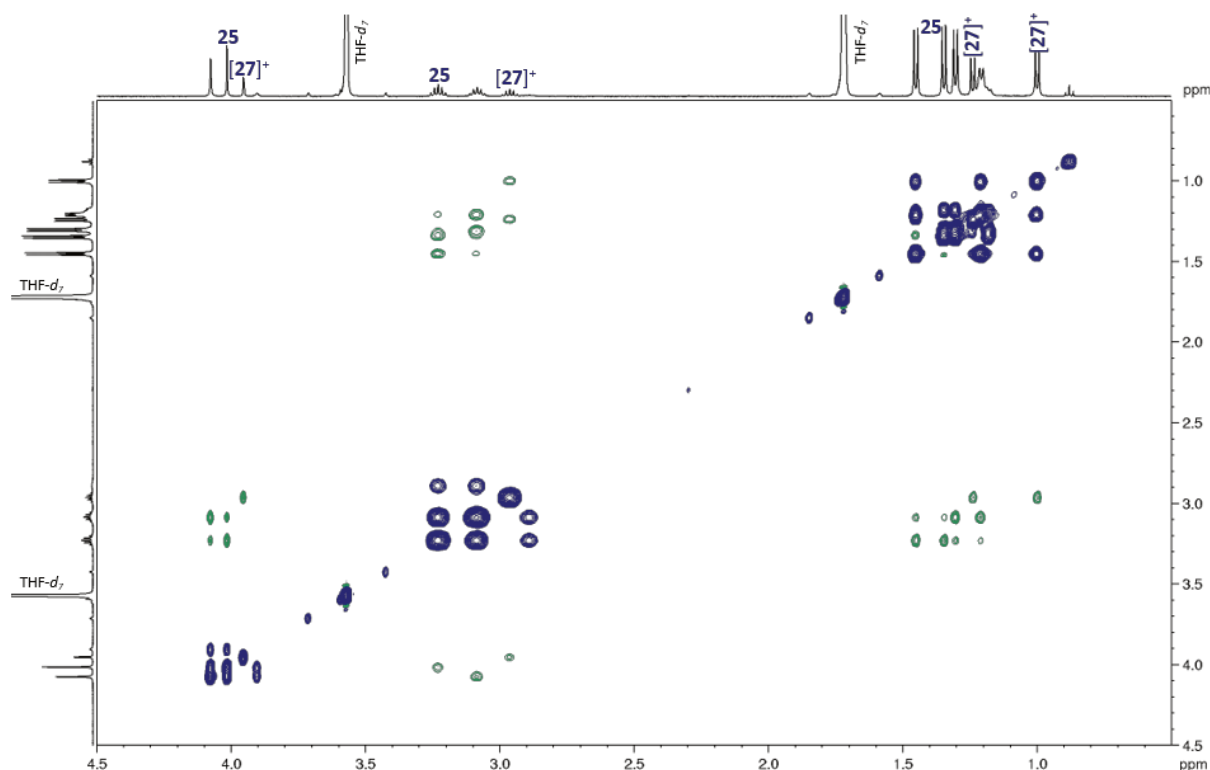


Abbildung 6-12: Ausschnitt des  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrums von  $[\mathbf{26}_{0.78}\mathbf{27}_{0.22}][\text{Bcat}_2]$  ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 500 MHz).

Besonders interessant sind hier die in dunkelblau dargestellten nicht-Diagonalkreuzsignale, die einen chemischen Austausch von Protonen anzeigen. Solche Kreuzsignale können für alle drei vorhandenen Spezies – **25**,  $[\mathbf{27}]^+$  und die unbekannte Spezies – beobachtet werden. Das bedeutet, dass alle drei Verbindungen im chemischen Austausch miteinander stehen. Die in dunkelgrün abgebildeten  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Kreuzsignale zeigen räumliche Nähe von Protonen an. Die vorhandenen Kreuzsignale zeigen die erwarteten intermolekularen Kontakte. Es können aber auch Kreuzsignale zwischen **25** und der unbekannten Spezies beobachtet werden, dies ist auf den chemischen Austausch beider Verbindungen zurückzuführen.

Nun soll geklärt werden, worum es sich bei der unbekannten Spezies handelt. Im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum sind Kreuzpeaks zwischen einem Signal der Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen und den Signalen des  $[\text{Bcat}_2]^-$ -Anions zu beobachten (Abbildung 6-13). Dies bedeutet zunächst, dass sich diese beiden Gruppen räumlich nahe sind.

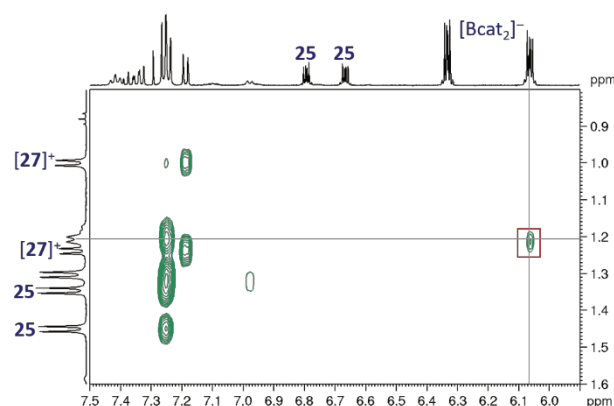


Abbildung 6-13: Ausschnitt des  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrums von  $[\mathbf{26}_{0.78}\mathbf{27}_{0.22}][\text{Bcat}_2]$  ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 500 MHz).

Auch aus den Integralen können Rückschlüsse auf die Struktur der unbekannten Spezies geschlossen werden (Abbildung 6-14). Im aliphatischen Bereich können die Signale eindeutig einem SIDipp-Liganden zugeordnet werden. Bei den beiden Multipletts des  $[\text{Bcat}_2]^-$ -Anions muss beachtet werden, dass diese sowohl auf die unbekannte Spezies als auch auf  $[\mathbf{27}][\text{Bcat}_2]$  zurückzuführen sind. Abzüglich der in dieser Probe vorhandenen 22% des  $\mu$ -Hydridokomplexes ergeben sich Integrale von etwa 4.0 und 3.8.

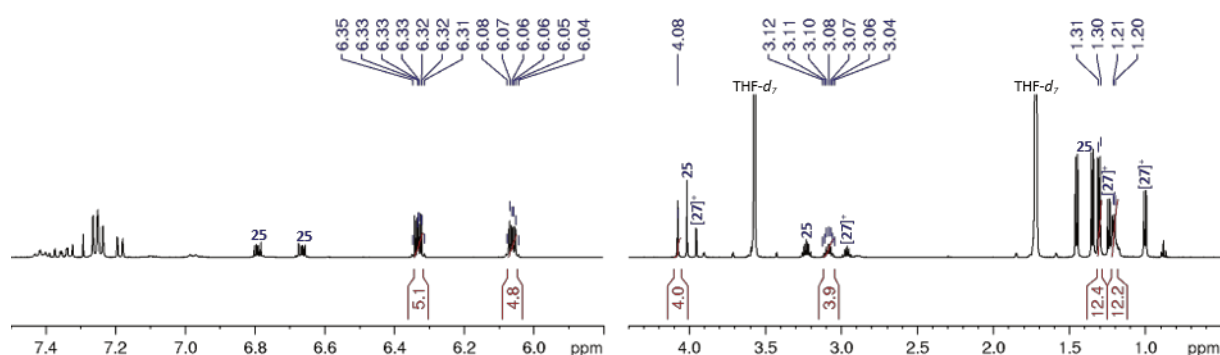
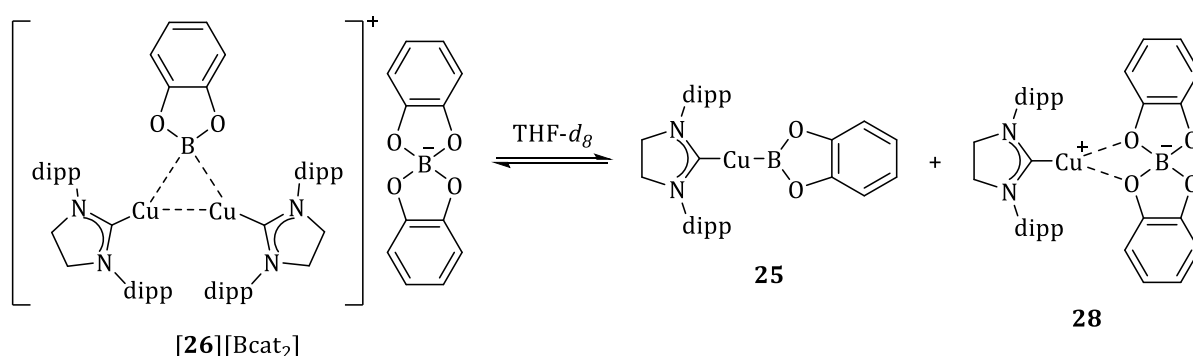
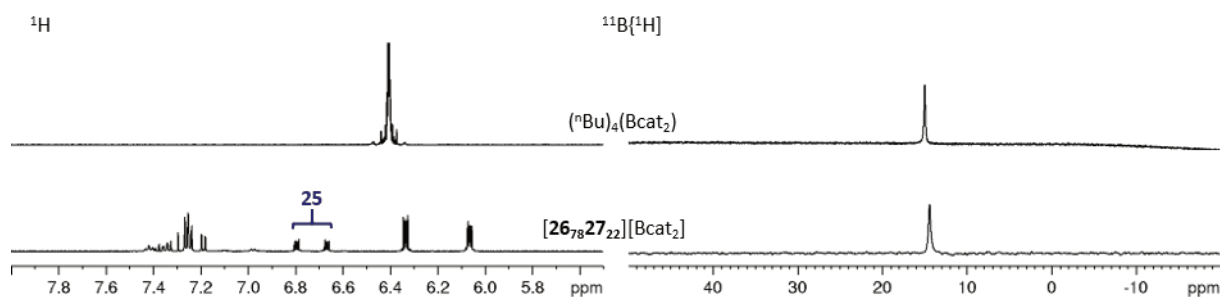


Abbildung 6-14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{26}_{0.78}\mathbf{27}_{0.22}][\text{Bcat}_2]$ , chemische Verschiebungen und Integrale der unbekannten Spezies sind markiert ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 500 MHz).

Würde  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{Bcat}_2]$  ( $[\mathbf{26}][\text{Bcat}_2]$ ) auch in Lösung vorhanden sein, müssten der SIDipp-Ligand und das  $[\text{Bcat}_2]^-$ -Anion im molaren Verhältnis von 2:1 vorliegen. Ein solches Verhältnis wird hier aber nicht beobachtet. Stattdessen wird ein molares Verhältnis von 1:1 zwischen NHC-Ligand und  $[\text{Bcat}_2]^-$ -Gegenion erhalten. Der im Festkörper beobachtete Komplex  $[\mathbf{26}][\text{Bcat}_2]$  liegt in Lösung also nicht vor. Aufgrund der Kreuzsignale im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum zwischen den *iso*-Propyl-Methylgruppen und dem  $[\text{Bcat}_2]^-$ -Anion sowie den Integralverhältnissen kann ein Komplex der Art  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{Bcat}_2)]$  (**28**) angenommen werden. Da auch der lineare Komplex **25** vorhanden ist, kann eine Dissoziation von  $[\mathbf{26}][\text{Bcat}_2]$  in Lösung in **25** und **28** postuliert werden (Schema 6-7).


 Schema 6-7: Dissoziation von Komplex **[26][Bcat<sub>2</sub>]** in THF.

Um diese Vermutung zu belegen, wurde Tetra-*n*-butylammonium Dichatecholoborat  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Bcat}_2]$  synthetisiert und die NMR-Daten verglichen (Abbildung 6-15).


 Abbildung 6-15: NMR-Spektren von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Bcat}_2]$  (oben) und  $[\text{26}_{0.78}\text{27}_{0.22}][\text{Bcat}_2]$  (unten) (<sup>1</sup>H (links) und <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (rechts), THF-*d*<sub>8</sub>, RT, 500 MHz, 300 MHz, 160.5 MHz, 96 MHz).

Beim Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren fällt zunächst auf, dass die chemischen Verschiebungen und Signalformen der  $[\text{Bcat}_2]$ -Einheiten nicht übereinstimmen. In beiden Spektren werden die Multipletts tieffeldverschoben im Vergleich zu den übrigen Signalen der aromatischen Protonen beobachtet. In  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Bcat}_2]$  fallen die zwei Multipletts der Catecholeinheit zusammen. Für  $[\text{Bcat}_2]$ - in  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{Bcat}_2)]$  (**28**) sind beide Multipletts klar voneinander getrennt. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird hingegen für beide Verbindungen nur ein für  $[\text{Bcat}_2]$ - indikatives scharfes Signal bei  $\delta = 15$  ppm beobachtet. Dass sich die zwei Multipletts im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterscheiden, steht im Einklang mit der Koordination des Anions an das Kupferion und unterstreicht die Annahme der Bildung von **28** aus **[26][Bcat<sub>2</sub>]** in Lösung.

### 6.1.2. Reaktion mit weiteren Lewis-Säuren

Es konnte gezeigt werden, dass der verbrückte Komplex **[26]**[Bcat<sub>2</sub>] durch Reaktion des linearen Komplexes [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) mit der Lewis-Säure catB-O<sup>t</sup>Bu erzeugt werden kann. Ausgehend von dieser Erkenntnis sollte die Reaktivität von [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) gegenüber anderen Lewis-Säuren untersucht werden. Hierfür wurde eine Reihe von Lewis-Säuren verwandt, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Angefangen mit der schwachen Lewis-Säure pinB-O<sup>i</sup>Pr – in Anlehnung an catB-O<sup>t</sup>Bu – und endend mit TMS-Triflat als starke Lewis-Säure. Die weiteren verwandten Lewis-Säuren sind Tritylium Tetrafluoroborat, Tritylium Tetra(pentafluorophenyl)borat und Trephenylboran. Diese weisen eine zu catB-O<sup>t</sup>Bu vergleichbare Lewis-Acidität auf.

#### pinB-O<sup>i</sup>Pr und TMS-OTf

Als erstes soll die Reaktivität von [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) gegenüber der schwachen Lewis-Säure pinB-O<sup>i</sup>Pr und der starken Lewis-Säure TMS-Triflat diskutiert werden. Hierfür wurden beide Reaktionen im NMR-Maßstab durchgeführt.

Abbildung 6-16 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktion äquimolarer Mengen [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) mit pinB-O<sup>i</sup>Pr in THF-*d*<sub>8</sub>.

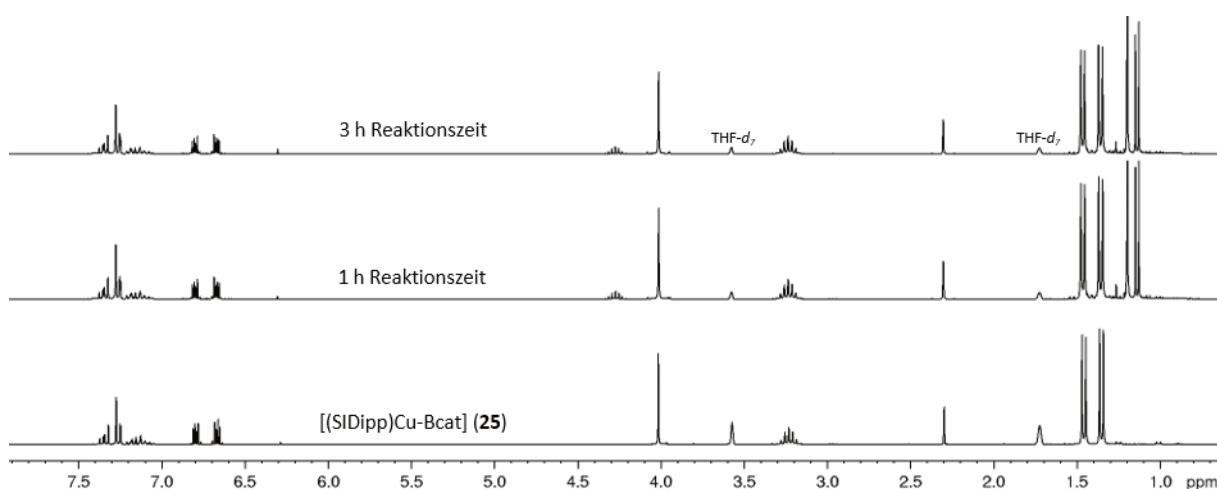


Abbildung 6-16: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zur Reaktion von [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) mit pinB-O<sup>i</sup>Pr (THF-*d*<sub>8</sub>, RT, 300 MHz).

Nach einer Stunde Reaktionszeit können weiterhin die Signale der Edukte **25** und pinB-O<sup>i</sup>Pr identifiziert werden. Es können keine neuen Signale ausgemacht werden, die eine Reaktion zwischen den beiden Edukten belegen. Auch nach drei Stunden Reaktionszeit ist keine Reaktion zu beobachten. Dies

zeigt, dass der Wechsel von einer catecholsubstituierten Lewis-Säure zur einer pinakolsubstituierten die Lewis-Acidität soweit herabsenkt, dass der Bcat-Ligand von **25** nicht abstrahiert werden kann. Dies steht im Einklang mit der gesteigerten Reaktivität von catecholbasierten im Vergleich zu pinakolbasierten Borverbindungen.

Auch die Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) mit TMS-OTf wurde per *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Vergleich der NMR-Spektren von **25**,  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-OTf}]^{[189]}$  und dem Reaktionsgemisch von **25** und TMS-OTf im Verhältnis 1:0.5 ist in Abbildung 6-17 dargestellt.

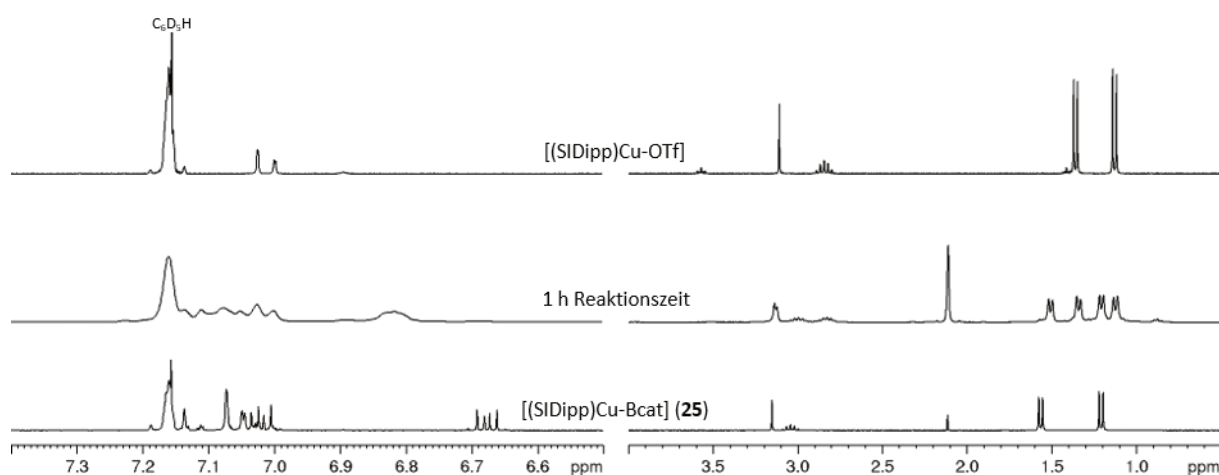


Abbildung 6-17:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **25** mit TMS-OTf, **25** (unten) und  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-OTf}]^{[189]}$  (oben) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

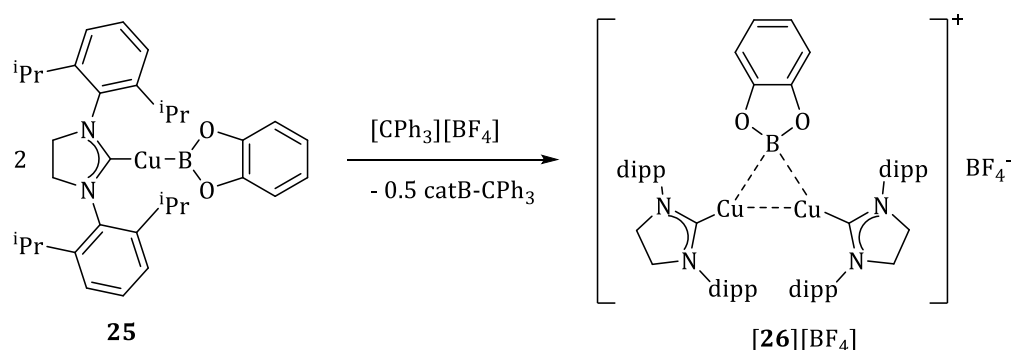
Die Signale von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) können nach einer Stunde Reaktionszeit nicht mehr beobachtet werden. Stattdessen werden Signale des Komplexes  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-OTf}]$  gefunden, wie der Vergleich mit einer authentischen Probe in  $\text{THF-}d_8$  belegt. Zusätzlich wird ein weiterer, für einen SIDipp-Liganden charakteristischer Signalsatz ( $\delta = 1.20, 1.51, 3.00$  ppm) beobachtet. Um welchen Komplex es sich dabei handelt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Nach Ende der NMR-Messung konnten aus der Reaktionslösung farblose Kristalle gewonnen werden. Der erhaltene Datensatz ist jedoch von schlechter Qualität. Es konnte aber gezeigt werden, dass es sich bei dem Einkristall um  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-OTf}]$  handelt. Auch die NMR-Spektren der isolierten Kristalle belegen diese Beobachtung. Dies zeigt, dass das Triflat-Anion stärker an das Kupferion bindet als die  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$ -Einheit,  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{OTf}]$  (**[26][OTf]**) wird also nicht gebildet.



Trityliumsalze

Die Umsetzung mit TMS-Triflat hat gezeigt, dass das Triflat-Anion ein zu guter Ligand ist und daher keine  $\mu$ -borylverbrückte Spezies  $[\mathbf{26}][\text{OTf}]$  erhalten wird. Daher mussten Lewis-Säuren gefunden werden, die eine mit  $\text{catB-O}^t\text{Bu}$  vergleichbare Lewis-Acidität aufweisen, aber ein schwächer koordinierendes Anion bereitstellen. Für die Synthese des bereits erwähnten Komplexes  $[\text{((SIDipp)Cu)}_2(\mu\text{-Bcat})][\text{BF}_4]$  ( $[\mathbf{26}][\text{BF}_4]$ ) von SADIGHI *et al.* wird in einem vorherigen Schritt Tritylium Tetrafluoroborat als Lewis-Säure benutzt, um die Vorstufe  $[\text{((SIDipp)Cu)}_2(\mu\text{-OSiMe}_3)][\text{BF}_4]$  zu generieren.<sup>[168]</sup> Daher wurde die Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  ( $\mathbf{25}$ ) mit  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  und  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  untersucht.

Als erstes soll die Reaktion von  $\mathbf{25}$  mit Tritylium Tetrafluoroborat diskutiert werden. Hierbei wird angenommen, dass durch Zugabe eines halben Äquivalents des Salzes ebenfalls  $[\text{((SIDipp)Cu)}_2(\mu\text{-Bcat})][\text{BF}_4]$  ( $[\mathbf{26}][\text{BF}_4]$ ) zu erhalten ist (Schema 6-8).



Schema 6-8: Synthese des SADIGHI-Komplexes  $[\mathbf{26}][\text{BF}_4]$ <sup>[168]</sup> ausgehend von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  ( $\mathbf{25}$ ).

Zunächst wurde die Reaktivität von  $\mathbf{25}$  gegenüber  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  in einem NMR-Experiment untersucht (Abbildung 6-18).

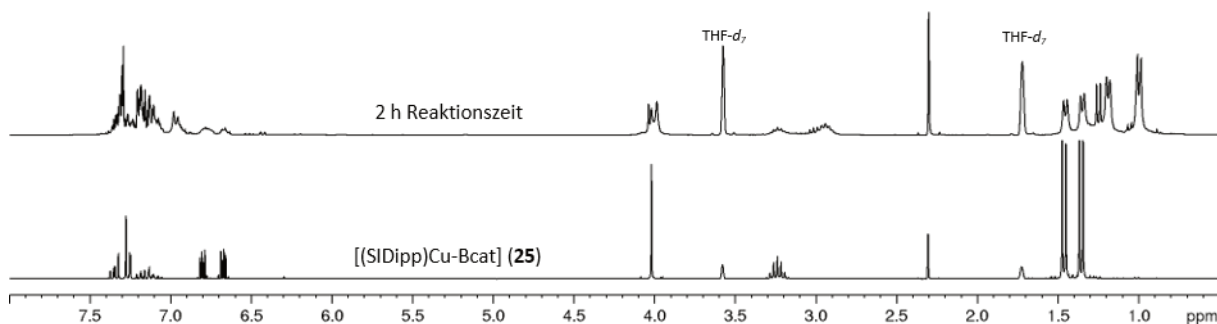


Abbildung 6-18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  ( $\mathbf{25}$ ) mit  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 300 MHz).

Nach zwei Stunden Reaktionszeit können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung neue Signale neben denen des Komplexes  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bcat}]$  (**25**) beobachtet werden. Diese Signale sind etwas verbreitert. Da ein vollständiger Satz an Signalen eines SIDipp-Liganden neu entstanden ist, kann von einer Reaktion von **25** mit  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  ausgegangen werden. Tatsächlich war es auch im präparativen Maßstab möglich,  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu-\text{Bcat})[\text{BF}_4]$  (**[26][BF<sub>4</sub>]**) über diesen Weg zu synthetisieren. Dies konnte sowohl durch eine Röntgenstrukturanalyse als auch durch einen Vergleich der NMR-Daten belegt werden. Leider liegt die erzielte isolierte Ausbeute von 12% deutlich unter der von SARDIGHI *et al.* beschriebenen Ausbeute von 91%.

Da mit Tritylium Tetrafluoroborat die gewünschte Reaktivität erzielt wurde, wurde in einem weiteren Versuch das eher kleine Tetrafluoroborat-Anion durch das deutlich größere Tetra(pentafluorophenyl)borat-Anion ersetzt, in der Hoffnung, bessere Röntgenstrukturdaten zu erhalten. Hierbei muss jedoch festgestellt werden, dass das Reaktionsergebnis wieder vom Lösungsmittel abhängig ist (Abbildung 6-19). Die Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bcat}]$  (**25**) mit  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  im Verhältnis von 1:0.5 wurde zunächst in THF durchgeführt. Nach Kristallisation aus der mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung wurden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  farblose, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass nicht **[26][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]**, sondern **[26][Bcat<sub>2</sub>]** – wieder mit co-kristallisiertem **[27][Bcat<sub>2</sub>]** – erhalten wurde. Hier wurde die niedrigste Besetzung des Bcat-Liganden gefunden, die Zusammensetzung des Kristalls ist  $[\text{26}_{0.25}\text{27}_{0.75}][\text{Bcat}_2]$ . Tatsächlich konnte für diese Struktur die Position des Hydridoliganden anhand der vorhandenen Differenzelektronendichte verfeinert werden (Abbildung 6-19).

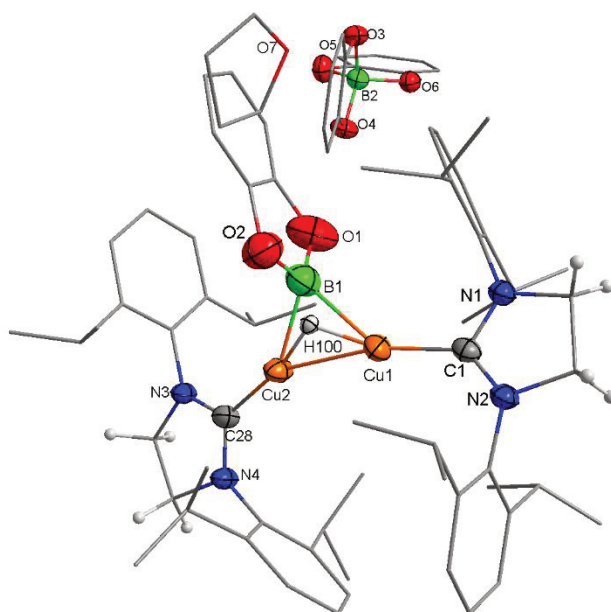
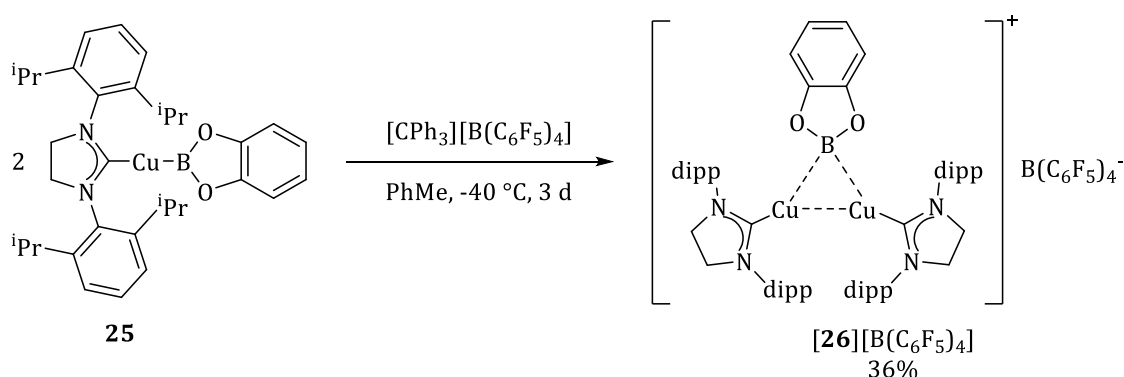


Abbildung 6-19: Struktur von  $[\text{26}_{0.25}\text{27}_{0.75}][\text{Bcat}_2]$  im Kristall, Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 6-1 diskutiert.

Wird die Reaktion in Toluol durchgeführt, scheidet sich nach einer Nacht bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein gelbliches Öl aus der mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung ab, welches nach weiteren drei Tagen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  fest wird:  $[\mathbf{26}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wird mit einer Ausbeute von 38% erhalten (Schema 6-9). Wird die Reaktion in Diethylether durchgeführt, können Kristalle aus der mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung gewonnen werden. Die NMR-Daten des so erhaltenen Feststoffes zeigen jedoch, dass es sich um leicht verunreinigtes  $[\mathbf{26}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  handelt. Eine analysenreine Probe konnte nur aus Toluol erhalten werden.



Schema 6-9: Synthese von  $[\text{((SIDipp)Cu)}_2(\mu\text{-Bcat})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $[\mathbf{26}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ).

Farblose kristalline Prismen von  $[\text{((SIDipp)Cu)}_2(\mu\text{-Bcat})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $[\mathbf{26}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) können aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Lösung des isolierten Feststoffes in Diethylether gewonnen werden,  $[\mathbf{26}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.5}$  kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  (Abbildung 6-20). Außerdem kann aus der mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in Diethylether ein zweites Polymorph von  $[\mathbf{26}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.5}$  erhalten werden. Nachfolgend wird nur die Struktur des qualitativ höherwertigen Datensatzes diskutiert.

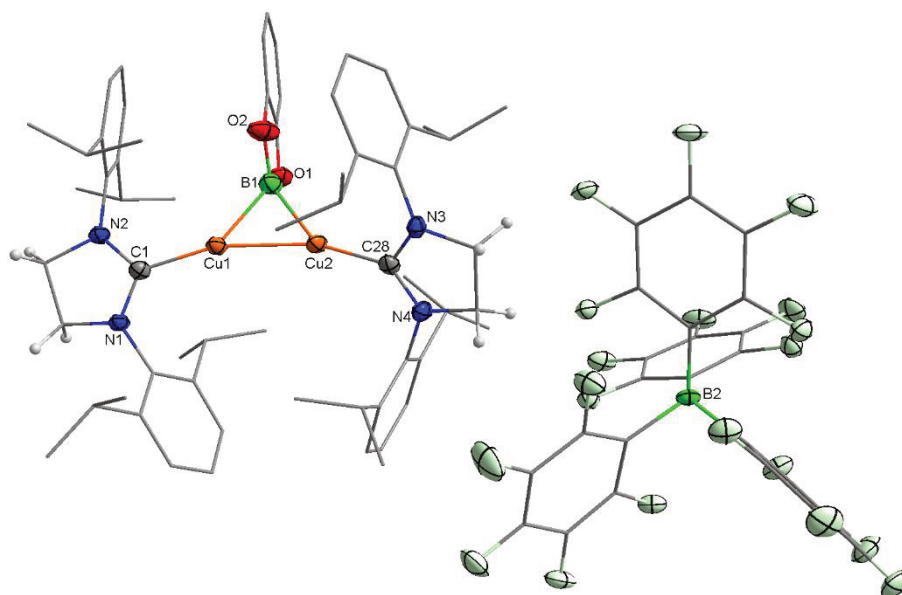


Abbildung 6-20: Struktur von  $[26][B(C_6F_5)_4]$  aus  $[26][B(C_6F_5)_4] \cdot (C_5H_{12})_{0.5}$ ;  $d([26][B(C_6F_5)_4])/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.927(2), C28-Cu2 1.925(2), Cu1-Cu2 2.4030(4), Cu1-B1 2.039(3), Cu2-B1 2.046(3),  $\angle([26][B(C_6F_5)_4])^\circ$ : Cu1-B1-Cu2 72.06(9), B1-Cu1-Cu2 54.11(7), B1-Cu2-Cu1 53.82(8).

Es stellt sich die Frage, ob das Verhältnis der Edukte  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) und  $[\text{CPh}_3][B(C_6F_5)_4]$  zueinander einen Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion hat. Kann also durch Reaktion von **25** mit einem Äquivalent  $[\text{CPh}_3][B(C_6F_5)_4]$  der Bcat-Ligand quantitativ abstrahiert werden, oder wird ebenfalls  $[26][B(C_6F_5)_4]$  erhalten? Abbildung 6-21 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Reaktion von **25** mit einem Äquivalent  $[\text{CPh}_3][B(C_6F_5)_4]$  in Diethylether.

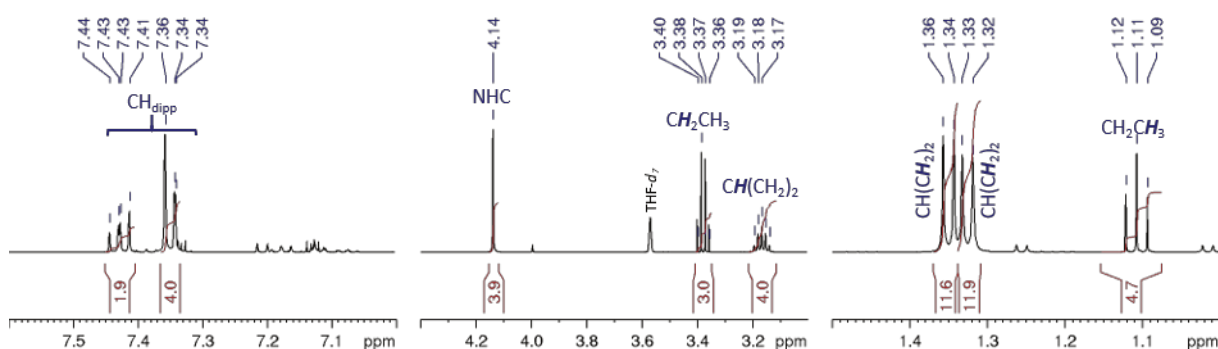
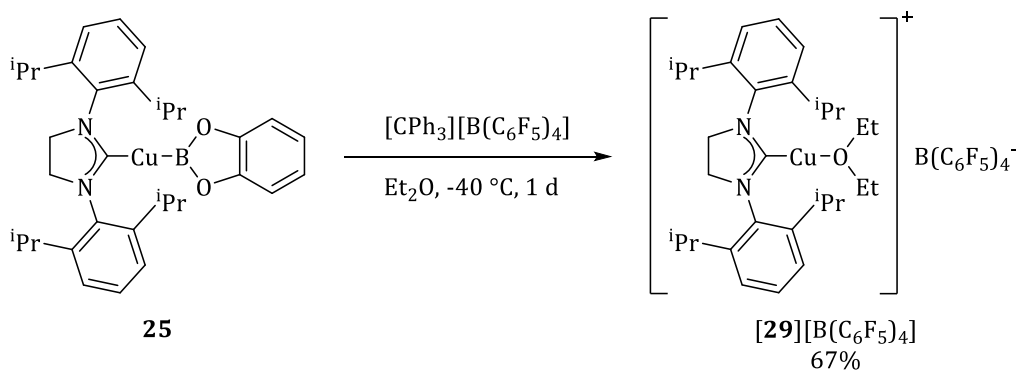


Abbildung 6-21:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes aus der Reaktion von **25** mit einem Äquivalent  $[\text{CPh}_3][B(C_6F_5)_4]$  ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 500 MHz).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können Signale eines SIDipp-Liganden identifiziert werden. Darüber hinaus werden ein Triplet bei  $\delta = 1.11$  ppm und ein Quartett bei  $\delta = 3.38$  ppm beobachtet. Für beide Signale wird eine Kopplungskonstante von  $J = 6.9$  Hz erhalten, solche Signale können typischerweise auf Ethoxygruppen zurückgeführt werden. Tatsächlich kann  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-OEt}_2][B(C_6F_5)_4]$  (**29**) mit einer Ausbeute von 67% isoliert werden, wie auch die erhaltene Röntgenstrukturanalyse belegt (Schema

6-10). Anzunehmen ist, dass der Diethylether-ligand im Vakuum zumindest teilweise entfernt werden kann. Dies würde erklären, wieso die Integrale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beziehungsweise die Daten der Elementaranalyse nicht zur Lewisstruktur passen.



Schema 6-10: Reaktion von **25** mit einem Äquivalent  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

Farblose Kristalle von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{OEt}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $[\text{29}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) können aus der mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in Diethylether bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.  $[\text{29}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Einheitszelle (Abbildung 6-22).

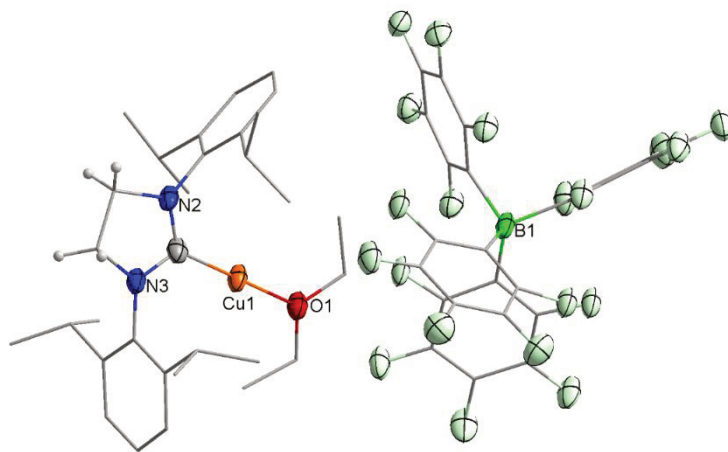


Abbildung 6-22: Struktur von  $[\text{29}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  im Kristall;  $d([\text{29}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4])/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.874(6), Cu1-O1 1.895(4),  $\angle([\text{29}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4])/\text{^\circ}$ : C1-Cu1-O1 178.5(2).

Hier zeigt sich nun also, dass auch das stöchiometrische Verhältnis von linearem Komplex **25** und der eingesetzten Lewis-Säure einen Einfluss auf das Reaktionsergebnis hat.

Triphenylboran

Als weitere Lewis-Säure wurde Triphenylboran mit  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) umgesetzt. Bei dieser Reaktion werden keine Nebenprodukte, sondern lediglich die Bildung von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{catB-BPh}_3]$  (**26**)[catB-BPh<sub>3</sub>] erwartet. Zunächst wurde die Reaktion von einem halben beziehungsweise einem Äquivalent BPh<sub>3</sub> (bezogen auf **25**) mit  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) mittels *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 6-23).

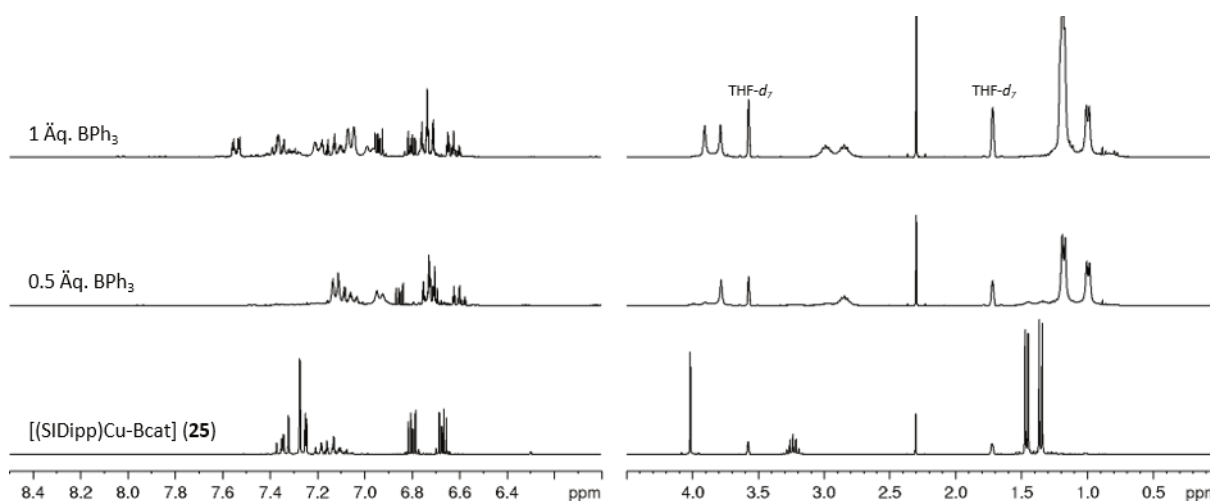
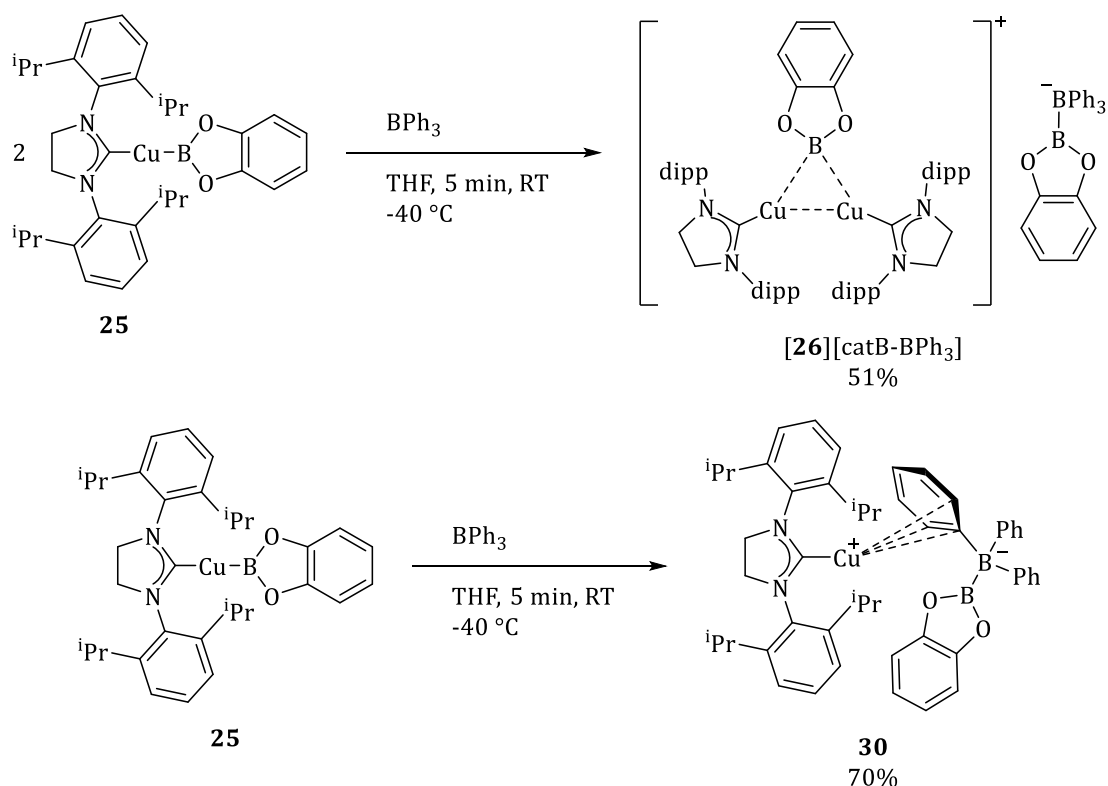


Abbildung 6-23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von **25** mit BPh<sub>3</sub> (THF- $d_8$ , RT, 300 MHz).

Nach Zugabe eines halben Äquivalents Triphenylboran können die Signale des Edukts **25** nicht mehr beobachtet werden. Stattdessen können neue, verbreiterte Signale bei  $\delta = 0.99, 1.18, 2.84, 3.78$  ppm detektiert werden. Nach Zugabe eines weiteren halben Äquivalents der Lewis-Säure hat sich zum einen die Intensität des Signals bei  $\delta = 1.18$  ppm deutlich vergrößert, zum anderen sind zwei weitere Signale bei  $\delta = 2.98$  und  $\delta = 3.91$  ppm hinzugekommen. Dies zeigt, dass auch hier das Verhältnis der Edukte zueinander einen Einfluss auf den Reaktionsausgang hat. Es war möglich, sowohl für das 2:1 und das 1:1 Verhältnis der Edukte  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) und BPh<sub>3</sub> Einkristalle zu erhalten. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 6-24 abgebildet. Schema 6-11 zeigt, wie die Reaktionen je nach Eduktverhältnis verlaufen. Bei Zugabe eines halben Äquivalents BPh<sub>3</sub> wird ein  $\mu$ -borylverbrückter Komplex erhalten, es lässt sich  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{catB-BPh}_3]$  (**26**)[catB-BPh<sub>3</sub>] in einer Ausbeute von 51% isolieren. Reagieren jedoch äquimolare Mengen **25** und Triphenylboran, wird der Bcat-Ligand quantitativ abstrahiert und es wird  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{catB-BPh}_3)]$  (**30**) mit einer Ausbeute von 70% erhalten.


 Schema 6-11: Synthesen von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** und **30** aus **25** und Triphenylboran.

Farblose kristalline Blöcke des verbrückten Komplexes **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** konnten bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Lösung von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** in THF gewonnen werden. **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$ . **[((SIDipp)Cu)(catB-BPh<sub>3</sub>)]** kristallisiert als Solvat (**30**· $\text{C}_7\text{H}_8$ ) ebenfalls als farblose Blöcke aus einer Lösung von **30** in Toluol bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/c$ . Es konnte ein weiteres Polymorph von **30** aus THF und Diethylether (1:1), überschichtet mit *n*-Pentan, mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit erhalten werden, diskutiert wird hier nur der qualitativ höherwertige Datensatz von (**30**· $\text{C}_7\text{H}_8$ ). Die Qualität der Struktur von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** nicht sehr hoch ( $R_{\text{int}} = 0.0660$ ,  $wR_2 = 0.2516$ ). Es war leider nicht möglich, einen qualitativ höherwertigen Datensatz zu erhalten.

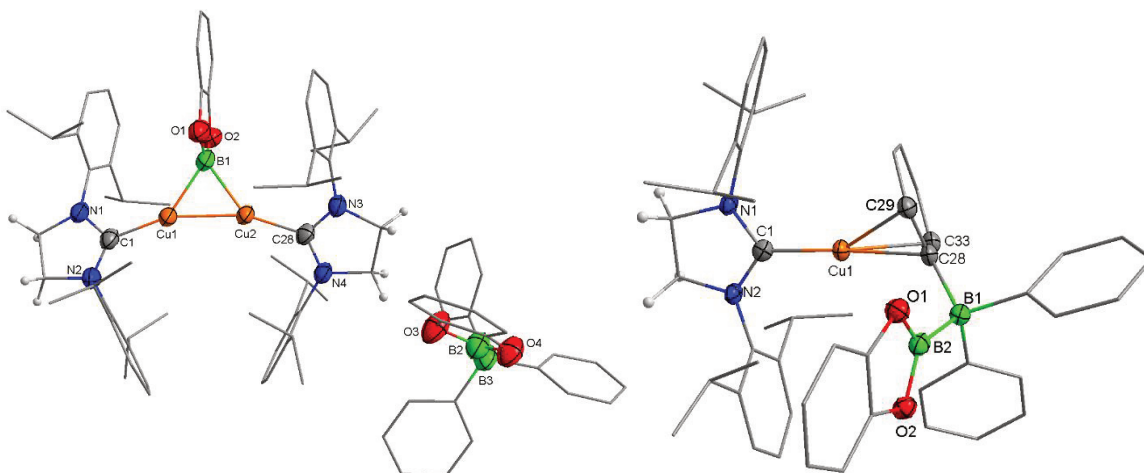


Abbildung 6-24: Strukturen von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** und **30** aus **30**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> im Kristall;  $d$ (**[26][catB-BPh<sub>3</sub>]**)/Å: C1-Cu1 1.936(4), C28-Cu2 1.928(3), Cu1-Cu2 2.3800(7), Cu1-B1 2.078(5), Cu2-B1 2.073(4),  $\angle$ (**[26][catB-BPh<sub>3</sub>]**)/°: Cu1-B1-Cu2 70.0(1), B1-Cu1-Cu2 54.9(1), B1-Cu2-Cu1 55.1(1),  $d$ (**30**)/Å: C1-Cu1 1.9138(13), Cu1-C28 2.1661(13), Cu1-C29 2.3632(14), Cu1-C33 2.2137(13), 1.716(2),  $\angle$ (**30**)/°: C1-Cu1-C28 172.01(5), C1-Cu1-C29 140.31(5), C1-Cu2-C33 150.03(5).

Für die Reaktion des linearen Komplexes [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) mit Triphenylboran im äquimolaren Verhältnis wird erneut die quantitative Abstraktion des Bcat-Liganden beobachtet. In diesem Fall dient jedoch nicht ein Lösungsmittelmolekül als zusätzlicher Ligand für das Kupferion, sondern einer der Phenylringe des [catB-BPh<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anions, welcher allylartig koordiniert. Diese Art der Koordination von Kupfer an drei Atome eines aromatischen Sechsrings wird tatsächlich des Öfteren beobachtet.<sup>[192]</sup>

Die Interpretation der NMR-Daten der Komplexe [((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>( $\mu$ -Bcat)][catB-BPh<sub>3</sub>] (**[26][catB-BPh<sub>3</sub>]**) und [(SIDipp)Cu(catB-BPh<sub>3</sub>)] (**30**) stellte sich als kompliziert heraus. Im Vergleich können jedoch einige der beobachteten Signale direkt zugeordnet werden (Abbildung 6-25).

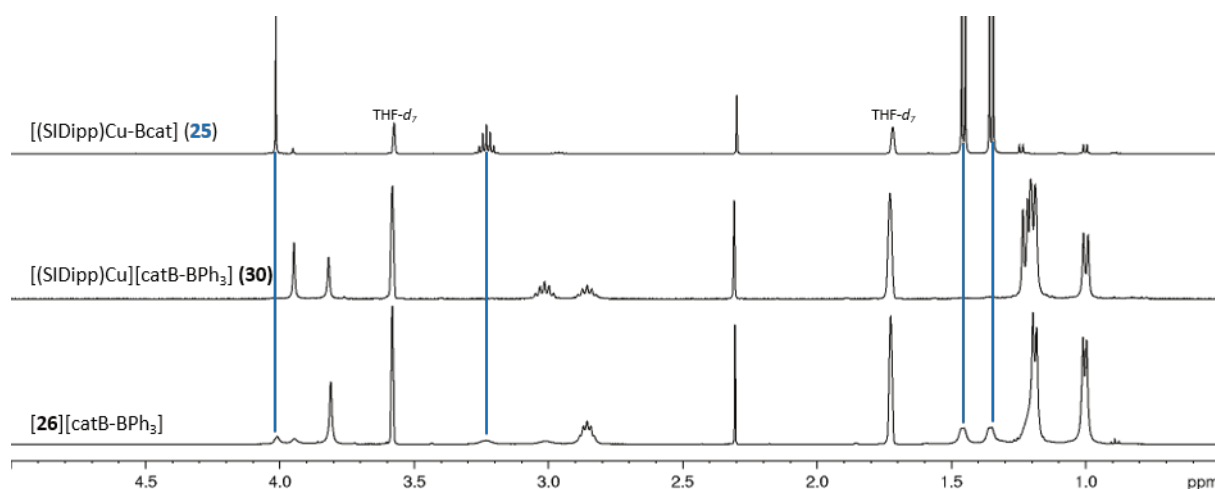


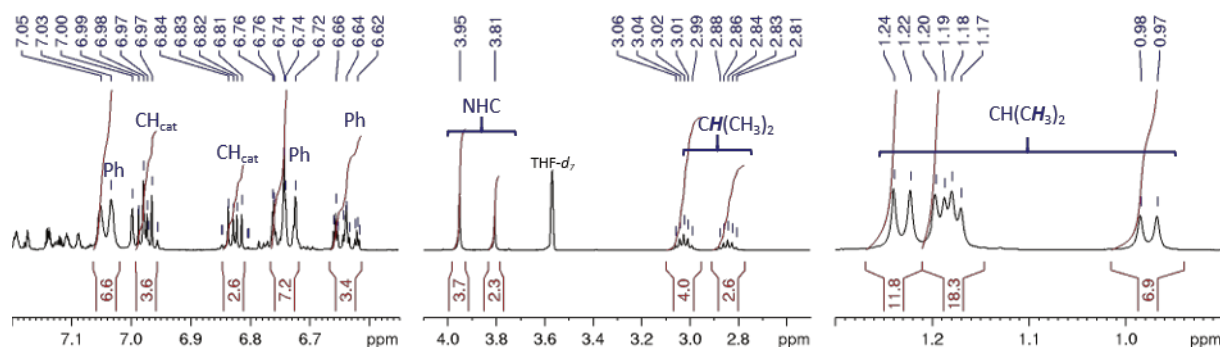
Abbildung 6-25: Vergleich von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der aufgelösten Kristalle von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** (unten), **30** (Mitte) und **25** (oben) (THF-*d*<sub>8</sub>, RT und -10 °C (**30**), 500 MHz und 400 MHz (**30**)).



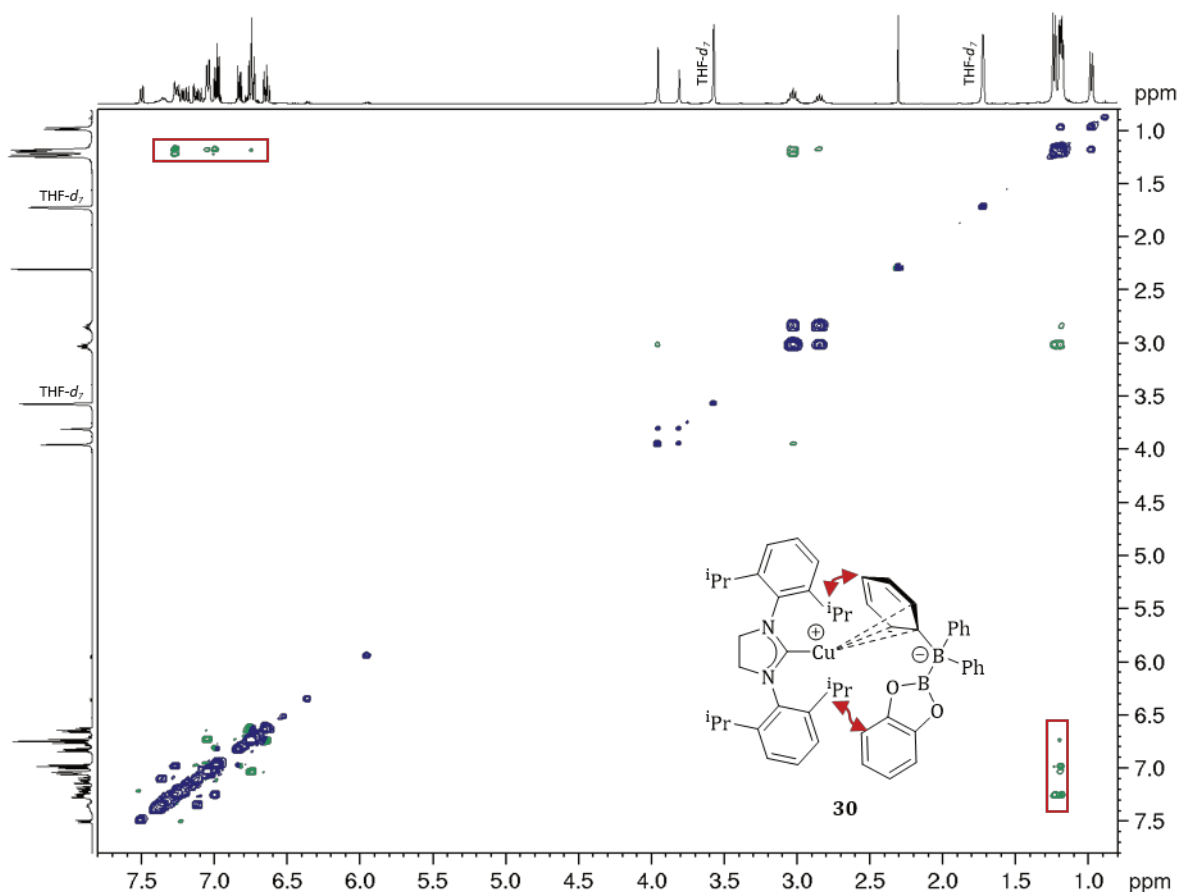
Abbildung 6-25 zeigt nur den aliphatischen Bereich der Spektren, da der aromatische Bereich vor allem aufgrund der Phenylprotonen der Triphenylboran-Gruppen unübersichtlich ist. Erneut ist auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bcat}]$  (**25**) zum Vergleich abgebildet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** können verbreiterte Signale geringer Intensität von **25** beobachtet werden. Beim Vergleich der beiden Spektren von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** und **30** scheint es, dass beide Signalsätze in beiden Spektren vorhanden sind, jedoch in unterschiedlichen Verhältnissen. Im Folgenden soll auf die einzelnen Spektren im Detail eingegangen werden.

Im Spektrum von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{catB-BPh}_3]$  (**[26][catB-BPh<sub>3</sub>]**) können zwei SIDipp-haltige Spezies im Verhältnis 1:5 identifiziert werden. Die in geringerem Maße vorhandene Verbindung ist der lineare Komplex **25** (Abbildung 6-25 oben). Dies lässt die Annahme zu, dass der Komplex **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** in Lösung zum einen teilweise in den linearen Komplex **25** zerfällt, dadurch würden die Edukte der Reaktion im eingesetzten molaren Verhältnis zurückerhalten werden. Das legt nahe, dass es sich bei der Reaktion von **25** mit Triphenylboran um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die deutlich auf Seite des Produktes **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** liegt. Zum anderen wäre eine Dissoziation, wie sie auch bei **[26][Bcat<sub>2</sub>]** beobachtet wird, denkbar. In diesem Fall würden ein Äquivalent **25**,  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]^+$  und  $[\text{catB-BPh}_3]^-$  vorliegen. Es kann jedoch nicht geklärt werden, welcher dieser beiden Wege dafür sorgt, dass **25** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden kann. Da **25** nur in geringem Maße beobachtet wird, und keine weiteren Signale für beispielsweise  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]^+$  detektiert werden können, ist anzunehmen, dass der erste beschriebene Weg vorliegt. Weiterhin kann nicht mit Gewissheit festgestellt werden, ob **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** auch in Lösung vorliegt, da die dazugehörigen Signale der Catecholeinheit durch 2D-NMR-Techniken nicht eindeutig zugeordnet werden können. Es soll darauf hingewiesen werden, dass in den  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektren Austauschsignale zwischen der verbrückten Spezies **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** und dem linearen Komplex **25** beobachtet werden können. Dies unterstreicht, dass es einen chemischen Austausch zwischen dem verbrückten Komplex **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** und dem linearen Komplex **25** gibt.

Die Interpretation der Spektren von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{catB-BPh}_3)]$  (**30**) erweist sich als noch komplizierter. Da hier bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale im NMR-Spektrum beobachtet werden, wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Nachfolgend werden die Spektren, die bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten wurden, diskutiert (Abbildung 6-26).


 Abbildung 6-26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **30** ( $\text{THF-d}_8$ ,  $-10^\circ\text{C}$ , 400 MHz).

Es ist ersichtlich, dass hier zwei SIDipp-haltige Spezies vorliegen, da zwei Signalsätze für SIDipp-Einheiten und ein  $[\text{catB-BPh}_3]^-$ -Anion beobachtet werden (markiert in Abbildung 6-26). Anhand des  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrums kann das Signalset der SIDipp-Gruppe mit höherer Intensität mit dem  $[\text{catB-BPh}_3]^-$ -Anion in Verbindung gebracht werden (Abbildung 6-27). Aus den  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Daten und den Integralen der entsprechenden Signale kann geschlossen werden, dass **30** in Lösung – ähnlich wie im Festkörper beschrieben – vorliegt.


 Abbildung 6-27:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{catB-BPh}_3)]$  (**30**) ( $\text{THF-d}_8$ ,  $-10^\circ\text{C}$ , 400 MHz).

Es kann, wie bereits erwähnt, ein zweites Set von Signalen ausgemacht werden. Die Intensität dieser Signale ist etwa halb so groß wie die der Signale von **30**. Aus Abbildung 6-25 geht hervor, dass die Signale im aliphatischen Bereich von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** mit dieser zweiten unbekannten Spezies übereinstimmen. Jedoch können diese Übereinstimmungen im aromatischen Bereich nicht gefunden werden (Abbildung 6-28). Vor allem eines der markanten Signale des **[catB-BPh<sub>3</sub>]**-Gegenions von **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** bei  $\delta = 6.91$  ppm (rot markiert) kann im Spektrum von **30** nicht gefunden werden. Die Identität dieser Spezies lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht abschließend klären.

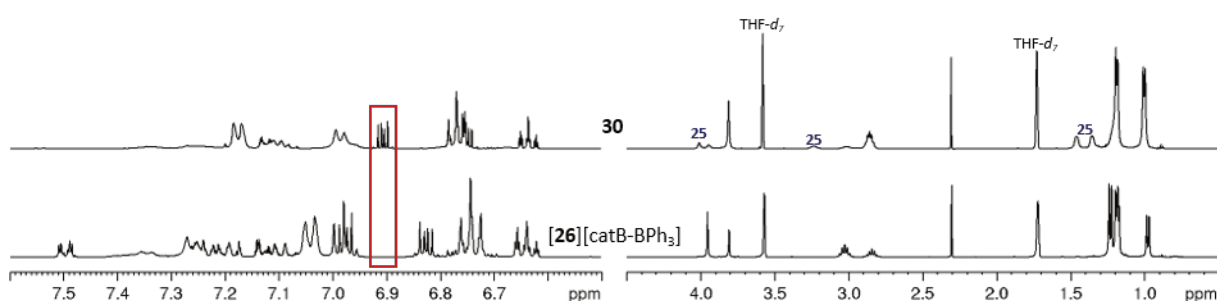


Abbildung 6-28: Vergleich der Spektren von **30** und **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** (THF-*d*<sub>8</sub>, RT und -10 °C, 500 MHz und 400 MHz).

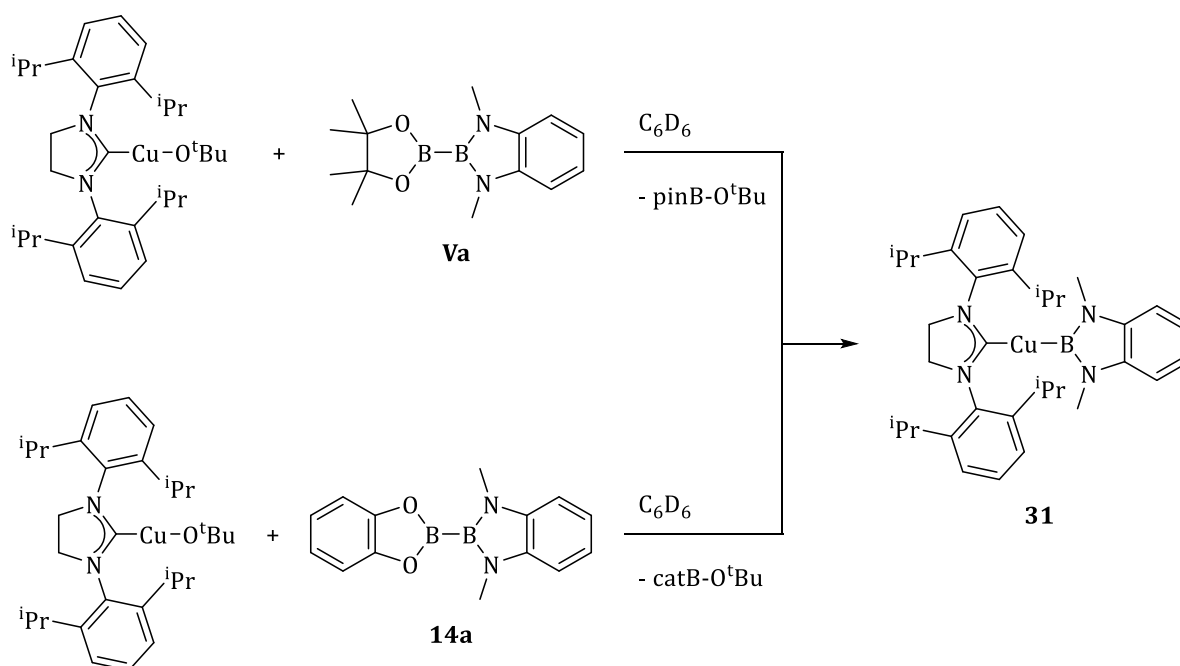
Aus den bisherigen Ergebnissen kann also gefolgert werden, dass zum einen – auch durch Vergleich mit der Reaktivität von **25** gegenüber catB-O<sup>t</sup>Bu und pinB-O<sup>i</sup>Pr – die Stärke der Lewis-Säure einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Mit den Trityliumsalzen und Triphenylboran können durch Abstraktion eines Bcat-Liganden aus zwei Äquivalenten **25**  $\mu$ -Bcat-verbrückte Komplexe **[26]<sup>+</sup>** erhalten werden. Tatsächlich spielt zum anderen aber auch das stöchiometrische Verhältnis von **25** und Trityliumsalz beziehungsweise Triphenylboran eine Rolle für den Verlauf der Reaktion.

## 6.2. Synthese Bdmab-basierter SIDipp-Kupfer-Borylkomplexe

Die bisher diskutierten Kupfer(I)-borylkomplexe sind auf den Bcat-Liganden beschränkt. Es stellt sich daher die Frage, ob die Umwandlung von linearen in  $\mu$ -borylverbrückte Komplexe nur auf diesen sehr reaktiven Borylliganden beziehungsweise B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) als reaktives Diboran(4) beschränkt ist. Kann eine ähnliche Reaktivität auch für unsymmetrische Diborane(4) mit einer elektronenarmen und einer elektronenreichen Boryleinheit beobachtet werden? Hier bieten sich die beiden unsymmetrischen Diborane(4) pinB-Bdmab (**Va**) und catB-Bdmab (**14a**) als Ausgangsmaterialien an, in beiden

Fällen ist Bdmab die elektronenreiche Boryleinheit. Die beiden elektronenärmeren dialkoxysubstituierten Boryleinheiten unterscheiden sich aufgrund der Substitutionsmuster auch in ihrer Reaktivität, insbesondere durch die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Boratome.

Zunächst wurden **Va** und **14a** mit  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zur Reaktion gebracht und mittels *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht. Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse der Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mit  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) in unpolaren Lösungsmitteln wurde erwartet, dass in beiden Fällen der lineare Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bdmab}]$  (**31**) erhalten wird (Schema 6-12).



Schema 6-12: Erwarteter Verlauf zur Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mit **Va** und **14a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Abbildung 6-29 zeigt  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden NMR-Versuche in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

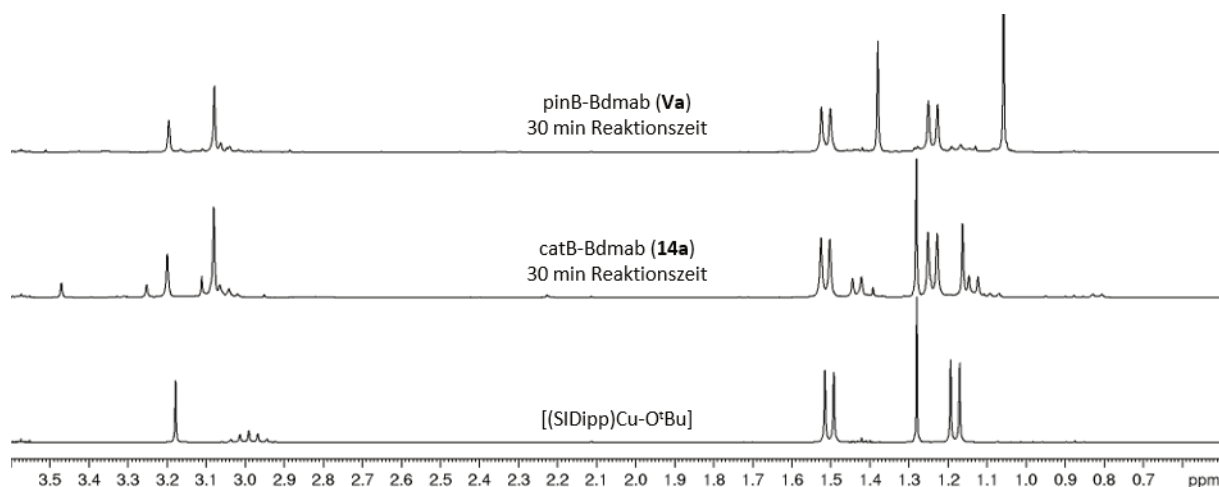


Abbildung 6-29:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  (unten) mit  $\text{catB-Bdmab}$  (**14a**, Mitte) und  $\text{pinB-Bdmab}$  (**Va**, oben) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 300 MHz).

Nach weniger als einer Stunde Reaktionszeit kann in beiden Versuchen kein  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mehr beobachtet werden. In beiden Fällen können außerdem jeweils dieselben neuen Signale eines Hauptproduktes identifiziert werden. Dies lässt darauf schließen, dass bereits nach wenigen Minuten mit beiden Diboranen(**4**) **Va** und **14a** die gleiche SIDipp-haltige Verbindung generiert wird, vermutlich handelt es sich um  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mit  $\text{catB-Bdmab}$  (**14a**) können zusätzliche Signale beobachtet werden (bspw.  $\delta = 1.13, 1.43$  ppm). Dies spricht dafür, dass hier die Reaktion nicht so selektiv ist, wie im Falle des  $\text{pinB-Bdmab}$  (**Va**). Aufgrund dessen und da sich **Va** etwas einfacher und in besseren Ausbeuten synthetisieren lässt (vgl. Schema 1-33, Seite 33), wurde im Folgenden der lineare Komplex **31** ausgehend von  $\text{pinB-Bdmab}$  (**Va**) präparativ dargestellt.

Der lineare Bdmab-Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) kann mit einer Ausbeute von 51% aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung in Toluol als kristalliner Feststoff gewonnen werden. Das Solvat **31**·( $\text{C}_7\text{H}_8$ )<sub>2</sub> kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp *Pbca* als klare, leicht braune Blöcke (Abbildung 6-30).

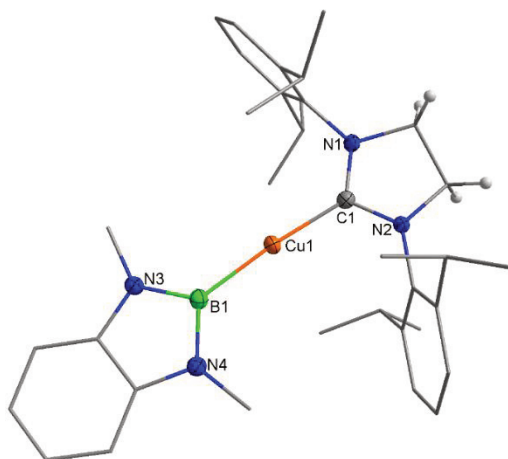


Abbildung 6-30: Struktur von **31** aus **31**·( $C_7H_8$ )<sub>2</sub> im Kristall;  $d(\mathbf{31})/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.930(1), Cu1-B1 1.984(2),  $\angle(\mathbf{31})/^\circ$ : C1-Cu1-B1 174.22(6).

Wie erwähnt, wurden bei der Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mit catB-Bdmab (**14a**) weitere Signale beobachtet, die nicht  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bdmab}]$  (**31**) zugeordnet werden konnten. Nach drei Stunden Reaktionszeit ist die Intensität dieser Signale deutlich erhöht. Außerdem färbte sich die Reaktionslösung stark braun und über Nacht schied sich ein kristalliner Feststoff ab. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Einkristalle zeigt die Festkörperstruktur eines  $\mu$ -Bmab-verbrückten  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bdmab})^+$  (**[32]<sup>+</sup>**) mit  $[\text{Bcat}_2]^-$  als Gegenion, es wird das Solvat  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{C}_6\text{D}_6)_2$  erhalten (Abbildung 6-23).  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{C}_6\text{D}_6)_2$  kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

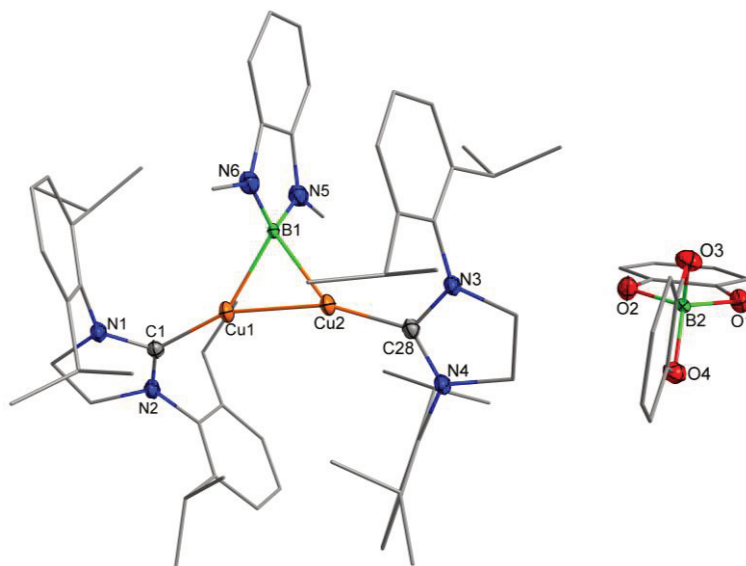
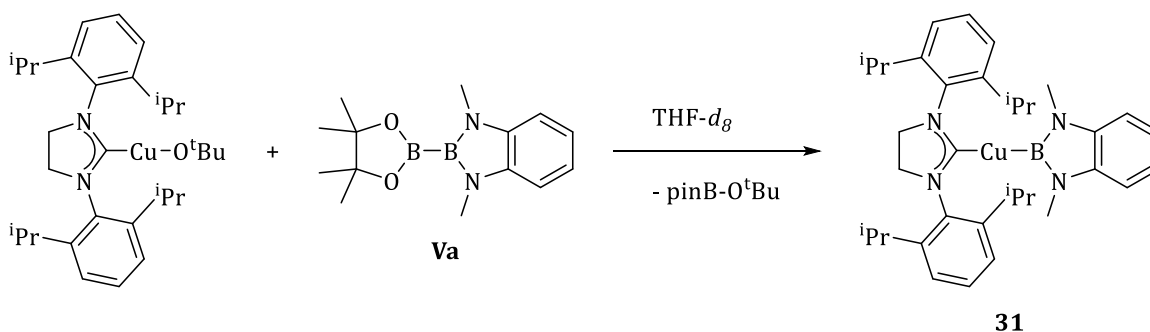


Abbildung 6-31: Struktur von  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2]$  aus  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{C}_6\text{D}_6)_2$  im Kristall;  $d([\mathbf{32}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{C}_6\text{D}_6)_2)/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.9464(12), C28-Cu2 1.9382(13), Cu1-Cu2 2.4475(2), Cu1-B1 2.0749(17), Cu2-B1 2.0768(16),  $\angle([\mathbf{32}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{C}_6\text{D}_6)_2)/^\circ$ : Cu1-B1-Cu2 72.25(6), B1-Cu1-Cu2 53.84(4), B1-Cu2-Cu1 53.91(4).

Zu bemerken ist, dass hier der  $\mu$ -Bdmab Komplex **[32]**[Bcat<sub>2</sub>] aus deuteriertem Benzol erhalten wurde, das heißt aus einem anderen Lösungsmittel als dem polaren THF. Dies wurde für die entsprechenden  $\mu$ -Bcat Komplexe **[26]**<sup>+</sup> nicht beobachtet. Interessant ist weiterhin, dass der Bdmab-Ligand in **[32]**[Bcat<sub>2</sub>] $\cdot$ (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)<sub>2</sub> vollständig besetzt ist. Hier wird nicht die Ausbildung von Mischkristallen wie im Falle von **[26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>]**[Bcat<sub>2</sub>] beobachtet. Dies ist dadurch zu erklären, dass **[32]**[Bcat<sub>2</sub>] und der Hydridokomplex **[27]**[Bcat<sub>2</sub>] nicht isostrukturell kristallisieren. Das bedeutet jedoch nicht, dass **[27]**[Bcat<sub>2</sub>] nicht auch bei der Reaktion von [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] mit catB-Bdmab (**14a**) entsteht.

An dieser Stelle soll festgehalten werden, dass sowohl für pinB-Bdmab (**Va**) als auch für catB-Bdmab (**14a**) im Wesentlichen selektiv die elektronenreichere Diaminoboryleinheit auf das Kupferion übertragen wird. Es wird also bevorzugt der entsprechende pinakol- oder catecholbasierte Borsäureester gebildet. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Selektivität bei der Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Rh(O<sup>t</sup>Bu)] mit pinB-Bdmab (**Va**) (vgl. Schema 1-18, Seite 23).

Da für B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) unterschiedliche Reaktivitäten in Benzol beziehungsweise Toluol und THF beobachtet wurden, wurden Reaktivitätsstudien der Diborane(4) **Va** und **14a** mit [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] in THF-*d*<sub>8</sub> durchgeführt und per *in situ* NMR-Spektroskopie untersucht. So sollte festgestellt werden, ob verschiedene Reaktivitäten aufgrund verschiedener Substitutionsmuster erhalten werden. Da bereits gezeigt werden konnte, dass die Lewis-Acidität von pinB-O<sup>i</sup>Pr nicht ausreicht, um aus dem linearen Komplex [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) einen  $\mu$ -borylverbrückten Komplex **[26]**<sup>+</sup> zu generieren, wird dies auch bei der Reaktion von [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**) mit pinB-Bdmab (**Va**) – pinB-O<sup>t</sup>Bu wird *in situ* erzeugt – nicht erwartet. Stattdessen ist anzunehmen, dass auch im polaren Lösungsmittel THF der lineare Komplex **31** gebildet wird (Schema 6-13).



Schema 6-13: Bildung von **31** aus [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] und **Va** in THF.

Im *in situ* <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion von [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] mit pinB-Bdmab (**Va**) sind nach wenigen Minuten zwei Hauptprodukte zu erkennen (Abbildung 6-32). Auch nach 24 Stunden Reaktionszeit ist keine Veränderung mehr festzustellen.

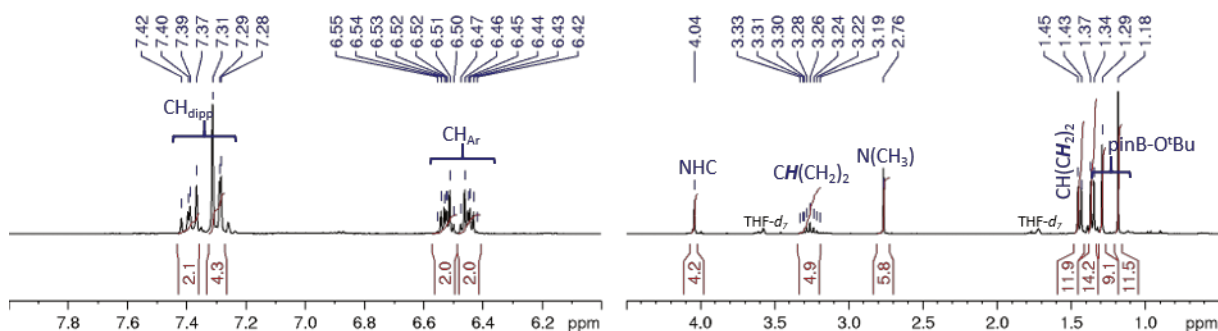


Abbildung 6-32:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach zweieinhalb Stunden Reaktionszeit der Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mit  $\text{pinB-Bdmab}$  (**Va**).

Bei den zwei Hauptprodukten handelt es sich um den linearen Komplex **31** – was ein Vergleich mit einer authentischen Probe in  $\text{THF-}d_8$  belegte – und zum anderen um  $\text{pinB-O}^t\text{Bu}$  ( $\delta = 1.18, 1.29$  ppm). Dies zeigt erneut, dass pinakolbasierte Borsäureester zu schwache Lewis-Säuren sind, um einen Borylliganden aus einem linearen Kupfer(I)-borylkomplex zu abstrahieren. Dass selbst nach 24 Stunden keine Veränderung der NMR-Spektren festzustellen ist, zeigt, dass der lineare Komplex **31** auch in Lösung bei Raumtemperatur stabil ist.

Ein anderes Bild zeigt sich bei der Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mit  $\text{catB-Bdmab}$  (**14a**) in THF. In Abbildung 6-33 sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Reaktion abgebildet.

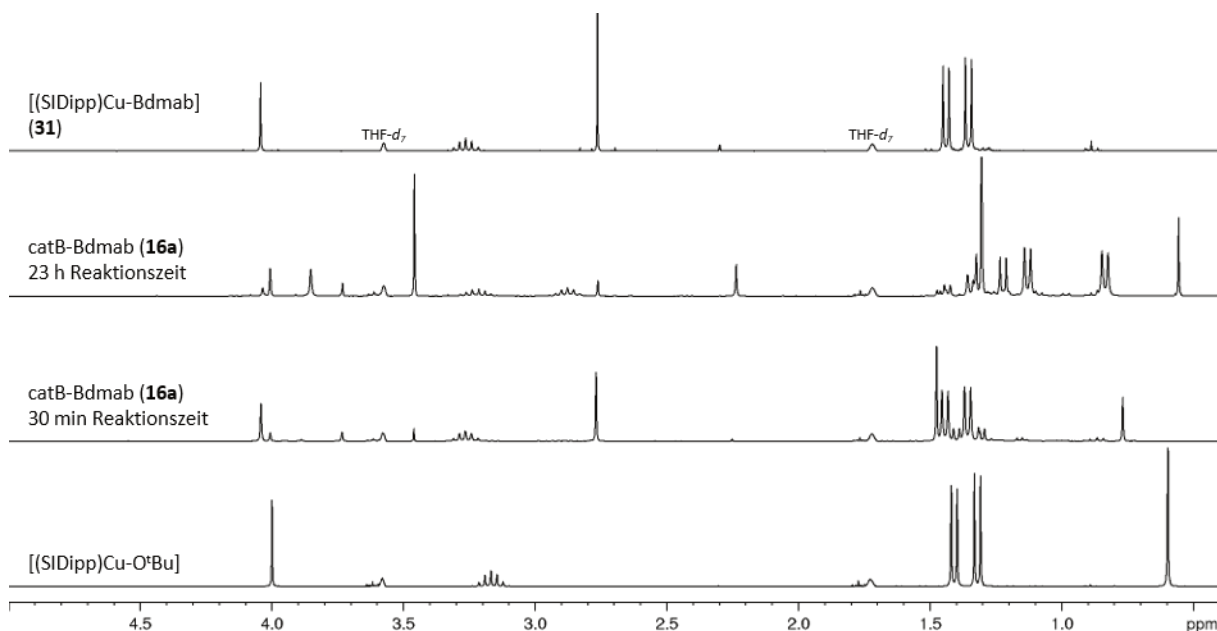
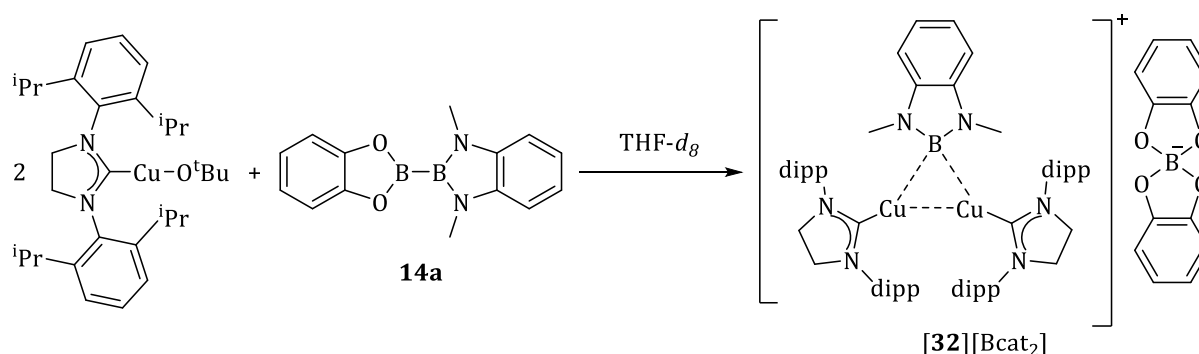


Abbildung 6-33:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  mit  $\text{catB-Bdmab}$  (**14a**), Spektrum von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) zum Vergleich (oben) ( $\text{THF-}d_8$ , RT, 300 MHz).

Zunächst kann festgestellt werden, dass  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  nach etwa 30 Minuten komplett verbraucht ist. Im Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **31** in  $\text{THF-}d_8$  kann außerdem erkannt werden, dass dann  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) vorliegt. Da diesmal die starke Lewis-Säure  $\text{catB-O}^t\text{Bu}$  als



Nebenprodukt entsteht, reagiert **31** in diesem Versuch weiter. Tatsächlich ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach 23 Stunden **31** fast vollständig verbraucht und es können weitere Signale ausgemacht werden. Ausgehend von den Erkenntnissen über die Reaktivität von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  gegenüber  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**) lässt sich vermuten, dass hier der verbrückte Komplex  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bdmab})][\text{Bcat}_2]$  (**[32]** $[\text{Bcat}_2]$ ) entstanden ist (Schema 6-14). An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass als Gegenion  $[\text{catB}(\text{O}^t\text{Bu})\text{-Bdmab}]^-$  zu erwarten ist (vgl. Seite 135 f.). Jedoch hat eine Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abbildung 6-31) gezeigt, dass  $[\text{Bcat}_2]^-$  als Gegenion vorliegt. Es konnte nicht ergründet werden, über welchen Reaktionsweg  $[\text{Bcat}_2]^-$  aus  $[\text{catB}(\text{O}^t\text{Bu})\text{-Bdmab}]^-$  erhalten wird.



Schema 6-14: Bildung von **[32][Bcat<sub>2</sub>]** aus  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{O}^t\text{Bu}]$  und **14a** in THF.

Farblose, unregelmäßig geformte Einkristalle des verbrückten Komplexes **[32][Bcat<sub>2</sub>]** können aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionsmischung in THF erhalten werden. **[32][Bcat<sub>2</sub>]** kristallisiert im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  als das Solvat **[32][Bcat<sub>2</sub>]**·(THF)<sub>2</sub> (Abbildung 6-34).

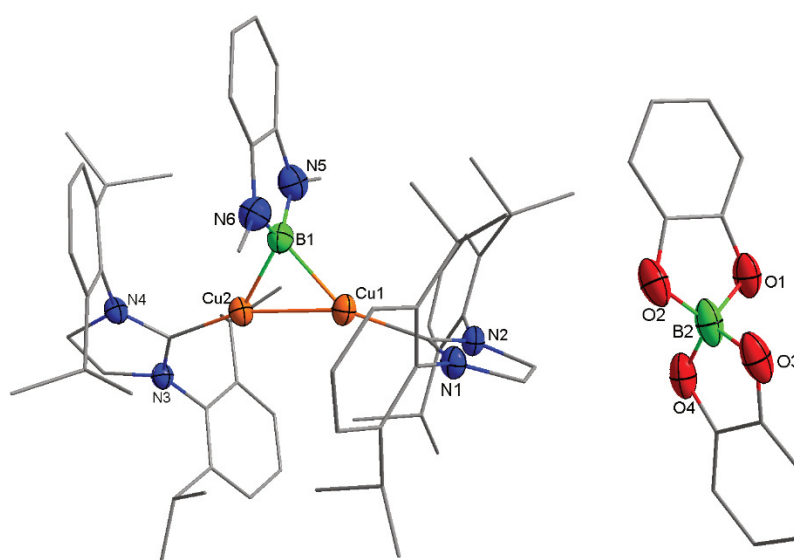


Abbildung 6-34: Struktur von **[32][Bcat<sub>2</sub>]** aus **[32][Bcat<sub>2</sub>]**·(THF)<sub>2</sub> im Kristall;  $d([\text{32}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2)/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.934(4), C28-Cu2 1.957(4), Cu1-Cu2 2.4921(8), Cu1-B1 2.028(5), Cu2-B1 2.082(5),  $\angle([\text{32}][\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2)/^\circ$ : Cu1-B1-Cu2 74.6(2), B1-Cu1-Cu2 53.7(2), B1-Cu2-Cu1 51.7(1).

Leider konnte  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bdmab})[\text{Bcat}_2]$  (**[32]** $[\text{Bcat}_2]$ ) nicht in größeren Mengen isoliert werden, die erzielten Ausbeuten liegen bei 6%. So war es auch nicht möglich, eine umfassende Charakterisierung vorzunehmen, es konnten lediglich NMR-Daten gewonnen werden.

### 6.2.1.   Reaktivität von $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$ (**31**) gegenüber Lewis-Säuren

Auch mit dem Bdmab-Liganden können sowohl der lineare Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) als auch der verbrückte Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bdmab})[\text{Bcat}_2]$  (**[32]** $[\text{Bcat}_2]$ ) erhalten werden. Hierbei hängt die Bildung des  $\mu$ -borylverbrückten Komplexes **[32]**<sup>+</sup> von der Lewis-Acidität des *tert*-butoxysubstituierten Nebenproduktes ab. Interessanterweise wird **[32]** $[\text{Bcat}_2]$  auch in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Solvat **[32]** $[\text{Bcat}_2] \cdot (\text{C}_6\text{D}_6)_2$  gebildet, dies wird bisher für den  $\mu$ -Bcat-verbrückten Komplex **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  nicht beobachtet.

Durch Zugabe verschiedener Lewis-Säuren konnten verschiedene  $\mu$ -Bcat-verbrückte Komplexe **[26]**<sup>+</sup> aus dem linearen Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) erzeugt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch die Reaktivität von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) gegenüber den verwandten Lewis-Säuren untersucht.

#### *catB-O<sup>t</sup>Bu*

Zuerst soll die Frage untersucht werden, ob  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bdmab})[\text{Bcat}_2]$  (**[32]** $[\text{Bcat}_2]$ ) durch Zugabe von *catB-O<sup>t</sup>Bu* aus  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) erhalten werden kann. Die Ergebnisse aus dem NMR-Versuch zur Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-O<sup>t</sup>Bu}]$  mit *catB-Bdmab* (**14a**) legen das bereits nahe (vgl. Abbildung 6-33). Diese Annahme bestätigte sich dann auch in einem NMR-Versuch zur Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) mit *catB-O<sup>t</sup>Bu* (Abbildung 6-35).

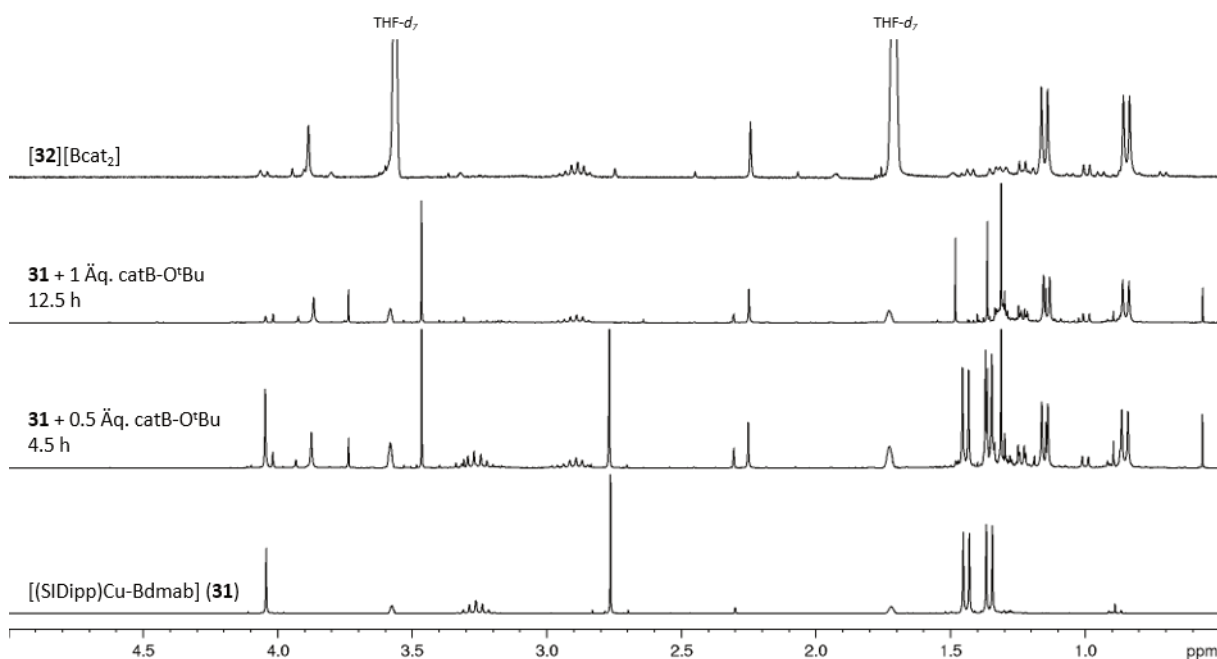


Abbildung 6-35:  $^1\text{H}$ -NMR Spektren zur Reaktion von **31** mit catB-O<sup>t</sup>Bu, Äquivalente catB-O<sup>t</sup>Bu bezogen auf **31** (THF- $d_7$ , RT, 300 MHz und 500 MHz).

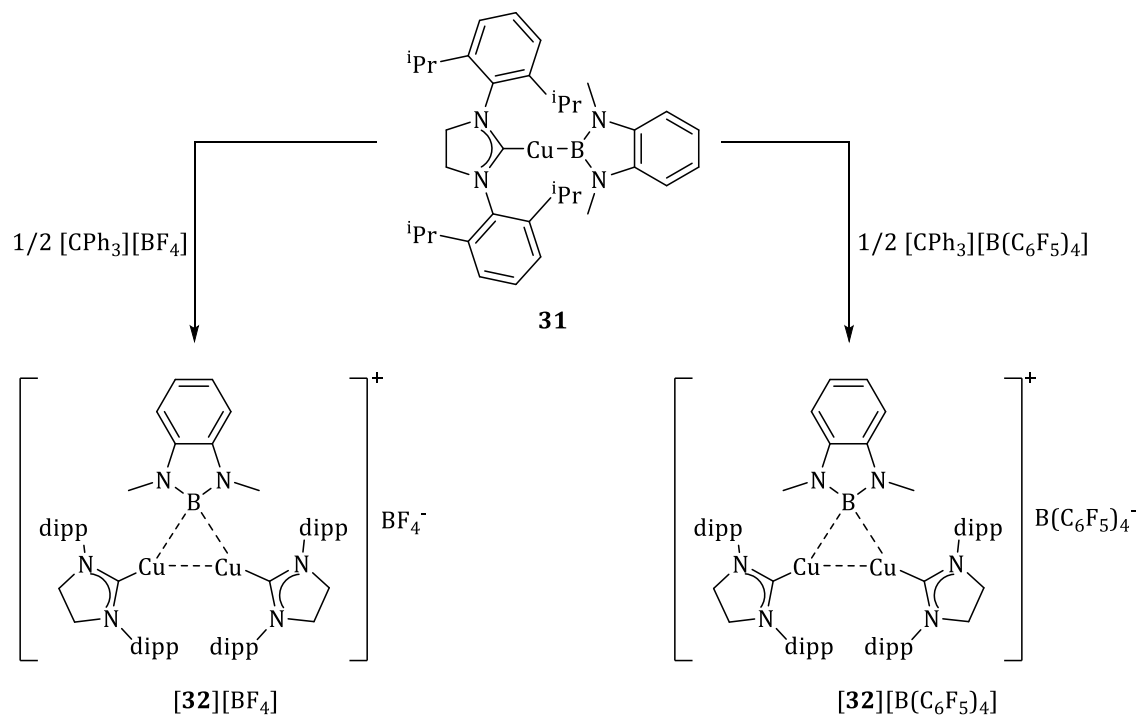
Das untere und obere  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 6-35 zeigen den Start- und Endpunkt der erwarteten Reaktion:  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) und  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bdmab})][\text{Bcat}_2]$  (**[32][Bcat<sub>2</sub>]**). Nach Zugabe von einem halben Äquivalent catB-O<sup>t</sup>Bu zu **31** und viereinhalb Stunden Reaktionszeit kann bereits eine Veränderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkannt werden. Einige der neuen Signale können **[32][Bcat<sub>2</sub>]** zugeordnet werden, **31** wurde aber noch nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe eines weiteren halben Äquivalents catB-O<sup>t</sup>Bu und zwölfteinhalb Stunden Reaktionszeit können im Wesentlichen Signale von **[32][Bcat<sub>2</sub>]** beobachtet werden. Daneben können wenige weitere Signale von Verunreinigungen erkannt werden, deren Strukturen nicht bestimmt werden konnten.

Der NMR-Versuch zeigt, dass **[32][Bcat<sub>2</sub>]** auch ausgehend von dem isolierten linearen Komplex **31** erhalten werden kann. Leider war es nicht möglich, die Ausbeute an **[32][Bcat<sub>2</sub>]** mittels dieser Reaktionsführung zu verbessern. Über beide möglichen Reaktionsführungen wurden nur sehr geringe Mengen eines sehr feinen Feststoffes erhalten, der sich nur sehr schwer und unter Produktverlusten von der Mutterlauge trennen ließ.

### Trityliumsalze

Durch Reaktion der Trityliumsalze  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  und  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) konnten die beiden  $\mu$ -Bcat-verbrückten Komplexe **[26][BF<sub>4</sub>]** und **[26][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]** erhalten werden. In Anlehnung an diese Reaktionen wurde auch die Reaktivität von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) gegenüber diesen Trityliumsalzen untersucht (Schema 6-15). So sollten sich die Komplexe

$[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bdmab})][\text{BF}_4]$  (**[32]** $[\text{BF}_4]$ ) und  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bdmab})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**[32]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) erhalten lassen. Im Folgenden soll auf beide Reaktionen im Detail eingegangen werden.



Schema 6-15: Synthese von **[32]** $[\text{BF}_4]$  und **[32]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

Es war möglich, Kristalle aus einer Reaktionslösung von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bdmab}]$  (**31**) und  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  zu gewinnen. Es musste jedoch festgestellt werden, dass diese Kristalle in dem zur Präparation für die Röntgenstrukturanalyse verwandten Perfluoretheröl nicht stabil sind. Die erhaltene Röntgenstrukturanalyse zeigt nicht den erwarteten Komplex  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bdmab})][\text{BF}_4]$  (**[32]** $[\text{BF}_4]$ ), stattdessen wurde der  $\mu$ -Hydridokomplex **[27]** $[\text{BF}_4]$  erhalten (Abbildung 6-36).

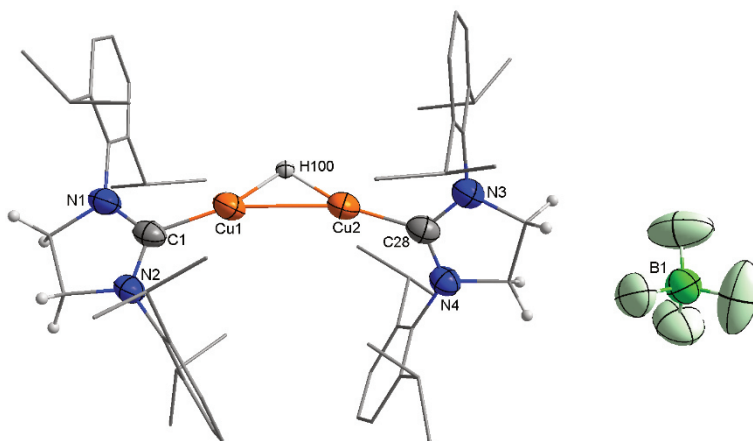


Abbildung 6-36: Struktur von  $[27][BF_4]$  im Kristall, H100 wurde frei verfeinert;  $d([27][BF_4])/\text{\AA}$  C1-Cu1 1.905(3), C28-Cu2 1.907(3), Cu1-Cu2 2.6241(7), Cu1-H100 1.60(3), Cu2-H100 1.59(3),  $\angle([27][BF_4])/^{\circ}$  Cu1-H100-Cu2 111(2), H100-Cu1-Cu2 34.5(10), H100-Cu2-Cu1 34.6(10).

$[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-H})][BF_4]$  ( $[27][BF_4]$ ) kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Cu2 liegt nahezu auf einer zweizähligen Schraubenachse des Raumgruppentyps  $P2_1/n$  (Abbildung 6-37). Es ist deutlich zu erkennen, wie jeweils zwei Ionenpaare über diese Achse miteinander verbunden sind.

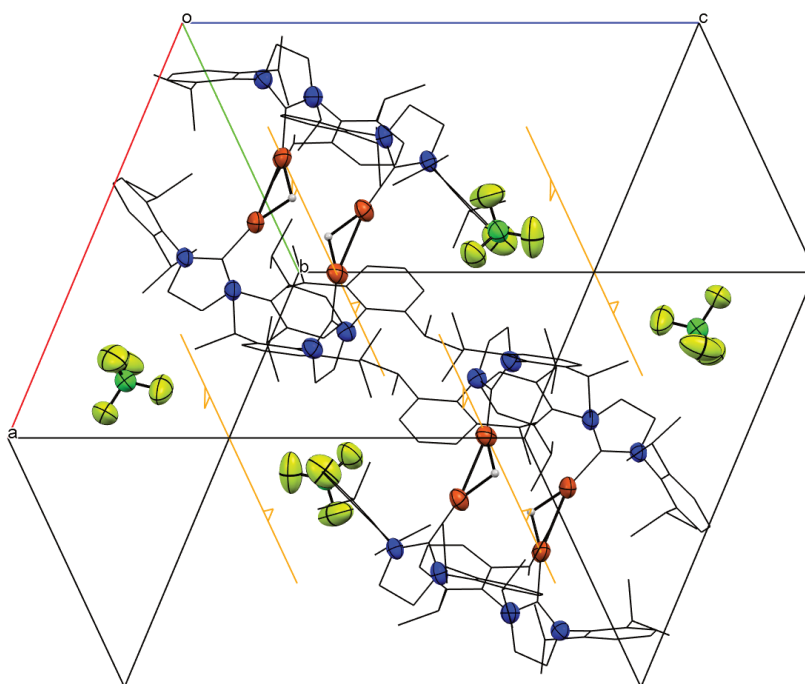


Abbildung 6-37: Ausschnitt der Elementarzelle von  $[27][BF_4]$ , orange:  $2_1$ -Schraubenachse.

Da beobachtet wurde, wie sich die erhaltenen Kristalle im Perfluoretheröl veränderten, wird vermutet, dass sich  $[27][BF_4]$  durch Zersetzung in dem Öl gebildet hat. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der iso-

lierten Kristalle zeigte zwar eine hydridhaltige Spezies (etwa 5%), diese ist jedoch nicht die Hauptkomponente. Durch Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan kann  $[32][BF_4]$  nahezu sauber erhalten werden (Abbildung 6-38).

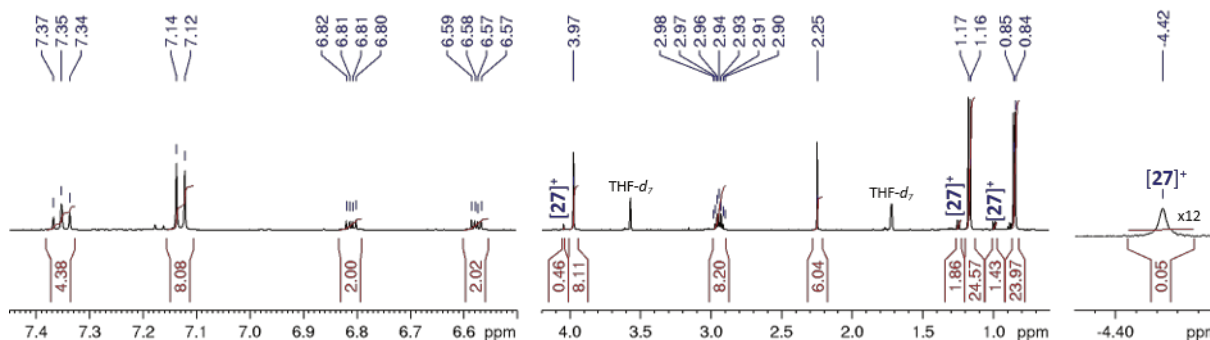


Abbildung 6-38:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[32][BF_4]$  ( $THF-d_8$ , RT, 500 MHz).

Zwar ist das noch vorhandene Signal des  $\mu$ -Hydridoliganden bei  $\delta = -4.40$  ppm zu beobachten, jedoch ist  $[27][BF_4]$  nur minimal in der erhaltenen Probe vorhanden. Die Reaktion  $[(SIDipp)Cu-Bdmab]$  (**31**) und  $[CPh_3][BF_4]$  scheint also wie erwartet stattzufinden und es wird nur zu einem kleinen Teil  $[27][BF_4]$  gebildet. Im präparativen Maßstab wird  $[32][BF_4]$  mit einer Ausbeute von 44% erhalten werden.

Die Synthese von  $[(SIDipp)Cu]_2(\mu-Bdmab)[B(C_6F_5)_4]$  ( $[32][B(C_6F_5)_4]$ ) wurde in Diethylether durchgeführt, da Vorversuche zeigten, dass in THF aus  $[(SIDipp)Cu-Bcat]$  (**25**) nur  $[26_x27_y][Bcat_2]$  gebildet wird. Aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Reaktionslösung können bei  $-40$  °C für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Diese erwiesen sich jedoch als das bereits bekannte  $[(SIDipp)Cu-OEt_2][B(C_6F_5)_4]$  ( $[29][B(C_6F_5)_4]$ ). Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der isolierten Substanz kann jedoch nicht nur  $[29][B(C_6F_5)_4]$  identifiziert werden (Abbildung 6-39).

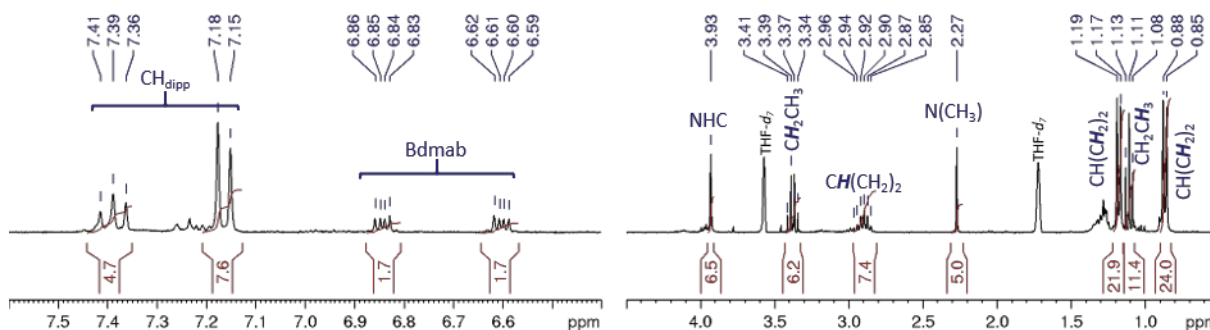


Abbildung 6-39:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[32][B(C_6F_5)_4]$ , zusammen mit  $[29][B(C_6F_5)_4]$  ( $THF-d_8$ , RT, 300 MHz).

Es ist klar erkennbar, dass SIDipp-Ligand und Bdmab-Ligand in einem Integralverhältnis von 2:1 vorliegen. Dies deutet darauf hin, dass tatsächlich der Komplex  $[32]^+$  erhalten wurde.

Weitere Versuche zur präparativen Isolation von  $[\mathbf{32}][\text{BF}_4]$  und  $[\mathbf{32}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurden nicht durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die gleiche Reaktivität wie bei der Umsetzung von **25** mit den Trityliumsalzen erhalten wird. Eine Isolation und Kristallisation der entsprechenden  $\mu$ -Bdmab-Komplexe waren jedoch nicht erfolgreich.

### Triphenylboran

Für die Umsetzung von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) mit Triphenylboran wurden je nach eingesetztem stöchiometrischen Verhältnis unterschiedliche Reaktionsverläufe beobachtet (vgl. Seite 150).  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{catB-BPh}_3]$  ( $[\mathbf{26}][\text{catB-BPh}_3]$ ) und  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{catB-BPh}_3)]$  (**30**) konnten so erhalten werden. Auch  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) wurde sowohl mit einem halben als auch mit einem Äquivalent  $\text{BPh}_3$  umgesetzt (bezogen auf **31**). Ähnlich wie bei  $[\mathbf{26}][\text{catB-BPh}_3]$  und **30** wurde auch hier ein Ausölen beobachtet. Abbildung 6-40 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der isolierten Feststoffe bei der Reaktionen von **31** mit Triphenylboran.

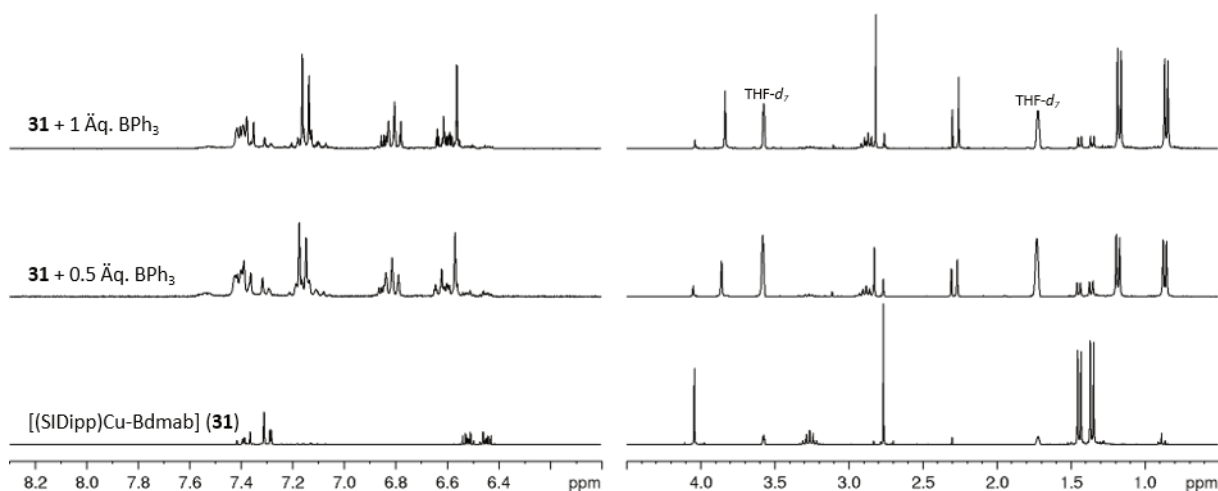
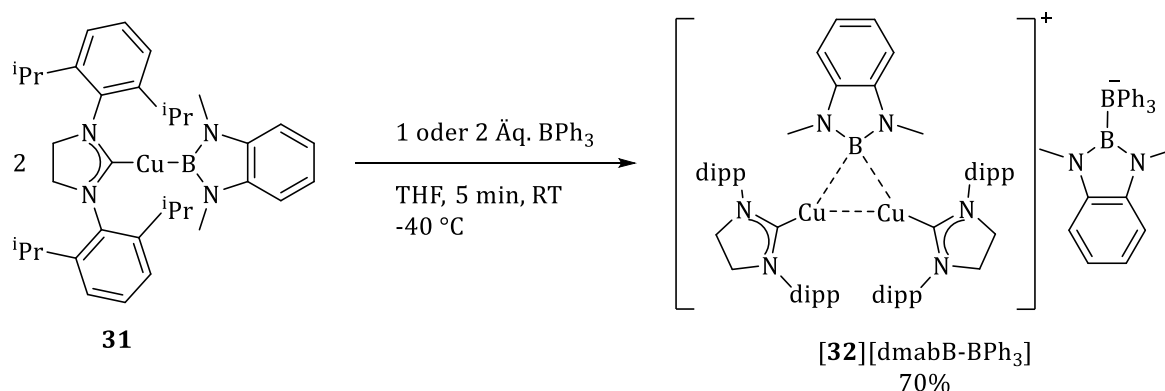


Abbildung 6-40:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Produkte der Reaktion von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) mit  $\text{BPh}_3$  ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 300 MHz).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der erhaltenen Substanzen zeigen, dass für beide Eduktverhältnisse die gleichen neuen Signale beobachtet werden. Weiterhin ist festzustellen, dass SIDipp-Ligand und Bdmab-Ligand in einem Integralverhältnis von 2:1 vorliegen. Dies spricht dafür, dass in beiden Fällen  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bdmab})[\text{catB-BPh}_3]$  ( $[\mathbf{32}][\text{catB-BPh}_3]$ ) erhalten wird (Schema 6-16).


 Schema 6-16: Synthese von  $[\text{32}][\text{catB-BPh}_3]$ .

Aus den erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten geht weiterhin hervor, dass in beiden Fällen **31** in geringen Mengen vorhanden ist. Dass **31** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet wird, deutet darauf hin, dass  $[\text{32}][\text{catB-BPh}_3]$  – wie es auch schon für  $[\text{26}][\text{catB-BPh}_3]$  erläutert wurde – in Lösung in den linearen Komplex **31** und weitere nicht identifizierte Spezies zerfällt. Auf Seite 170 f. wird auf dieses Phänomen erneut eingegangen.

Farblose prismenförmige Kristalle von  $[\text{32}][\text{catB-BPh}_3]$  können durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung der isolierten Substanz in THF erhalten werden.  $[\text{32}][\text{catB-BPh}_3]$  kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp *Pbcn* (Abbildung 6-41).

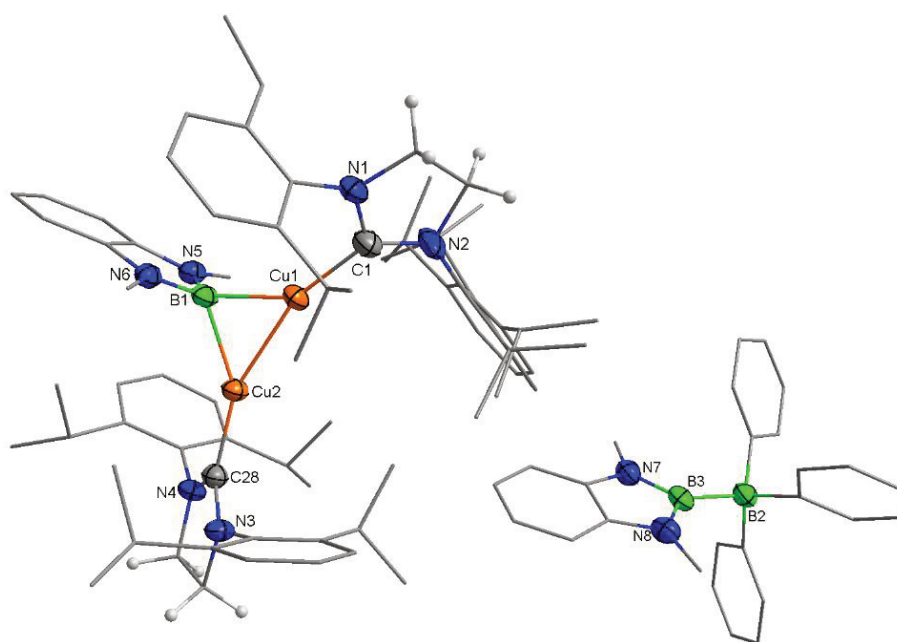


Abbildung 6-41: Struktur von  $[\text{32}][\text{catB-BPh}_3]$  im Kristall;  $d([\text{32}][\text{catB-BPh}_3])/\text{\AA}$ : C1-Cu1 1.961(2), C28-Cu2 1.948(2), Cu1-Cu2 2.4921(8), Cu1-B1 2.078(2), Cu2-B1 2.073(2), B2-B3 1.726(4),  $\angle([\text{32}][\text{catB-BPh}_3])^\circ$ : Cu1-B1-Cu2 72.57(8), B1-Cu1-Cu2 53.62(6), B1-Cu2-Cu1 53.81(6).



Interessant ist, dass für den Bdmab-Komplex **31** der gleiche Reaktionsausgang unabhängig von den eingesetzten Stöchiometrie der Lewis-Base erhalten wird. Dies deutet darauf hin, dass der Bdmab-Ligand stärker an die Kupferionen gebunden ist, die  $\mu$ -Bdmab-Komplexe somit stabiler sind und eine quantitative Abstraktion des Borylliganden aus  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) durch Triphenylboran nicht möglich ist.

Da  $[\mathbf{32}][\text{catB-BPh}_3]$  immer durch Spuren des linearen Komplexes **31** verunreinigt war, wurden zwei Versuche unternommen,  $[\mathbf{32}][\text{catB-BPh}_3]$  durch Diffusion von *n*-Pentan in Lösungen der Substanz in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  umzukristallisieren. Nach mehreren Monaten konnten wenige Einkristalle erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte aber nicht  $[\mathbf{32}][\text{catB-BPh}_3]$ , sondern die in Abbildung 6-42 dargestellten Verbindungen.

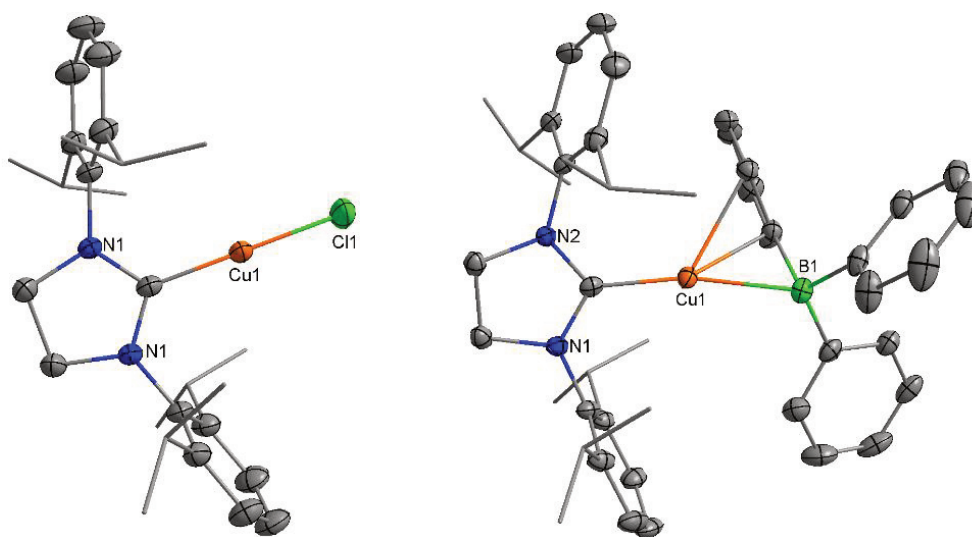


Abbildung 6-42: Erhaltene Strukturen nach Umkristallisation über mehrere Monate.

Zum einen handelt es sich um den literaturbekannten Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Cl}]$ , wobei ungeklärt ist, wodurch der Chloridoligand erhalten wird. Denkbar ist eine Verunreinigung durch eine Vorstufe zur Synthese von  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-O}^t\text{Bu}]$ . Zum anderen kristallisierte der Kupfer-Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu(BPh}_3)]$ . In diesem Fall kann nicht abschließend bestimmt werden, welche Oxidationsstufe Kupfer in diesem Komplex hat. In der abgebildeten Struktur wäre es Kupfer(0), mit einem Triphenylboran als Neutralligand. Dies passt zu bisherigen Beobachtungen, dass Kupfer(I)-borylkomplexe zu elementarem Kupfer(0) zerfallen.<sup>[71]</sup> Denkbar ist somit, dass dieser vermeintliche Kupfer(0)-Komplex ein Intermediat des Zerfalls von  $[\mathbf{32}][\text{catB-BPh}_3]$  ist. Zu beachten ist, dass es sich bei beiden Strukturen um einzelne Einkristalle handelt. Diese geben nicht notwendigerweise die Zusammensetzung der gesamten Probe wieder.

NMR-Spektroskopie

Für die verbrückten  $\mu$ -Bcat-Komplexe  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\mu\text{-Bcat})]^+ - [\mathbf{26}_x\mathbf{27}_y][\text{Bcat}_2]$ ,  $[\mathbf{26}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und  $[\mathbf{26}][\text{catB-BPh}_3]$  – sowie  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{catB-BPh}_3)]$  (**30**) konnten nur komplexe NMR-Daten gewonnen werden. Für  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\mu\text{-Bcat})][\text{Bcat}_2]$  ( $[\mathbf{26}][\text{Bcat}_2]$ ) wurde die Theorie aufgestellt, dass dieser Komplex in Lösung zu dem linearen  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**) und  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{Bcat}_2)]$  (**28**) dissoziiert. Vor allem für  $[\mathbf{26}][\text{catB-BPh}_3]$  und **30** wurden verbreiterte Signale beobachtet, die auf eine hohe Dynamik in Lösung hindeuten.

Für die verbrückten  $\mu$ -Bdmab-Komplexe  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2]$ ,  $[\mathbf{32}][\text{BF}_4]$  und  $[\mathbf{32}][\text{dmabB-BPh}_3]$  zeigt sich ein anderes Bild: Hier können die NMR-Spektren – auch durch 2D-NMR-Techniken – eindeutig den im Festkörper beobachteten Strukturmotiven zugeordnet werden. Es muss trotzdem darauf hingewiesen werden, dass in den erhaltenen Spektren von  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2]$  und  $[\mathbf{32}][\text{dmabB-BPh}_3]$  auch Signale des entsprechenden linearen Komplexes  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bdmab}]$  (**31**) vorhanden sind (Abbildung 6-43). Jedoch werden für alle  $\mu$ -Bdmab-Komplexe keine verbreiterten Signale beobachtet, die Dynamik in Lösung unterscheidet sich also von den  $\mu$ -Bcat-Komplexen  $[\mathbf{26}]^+$ .

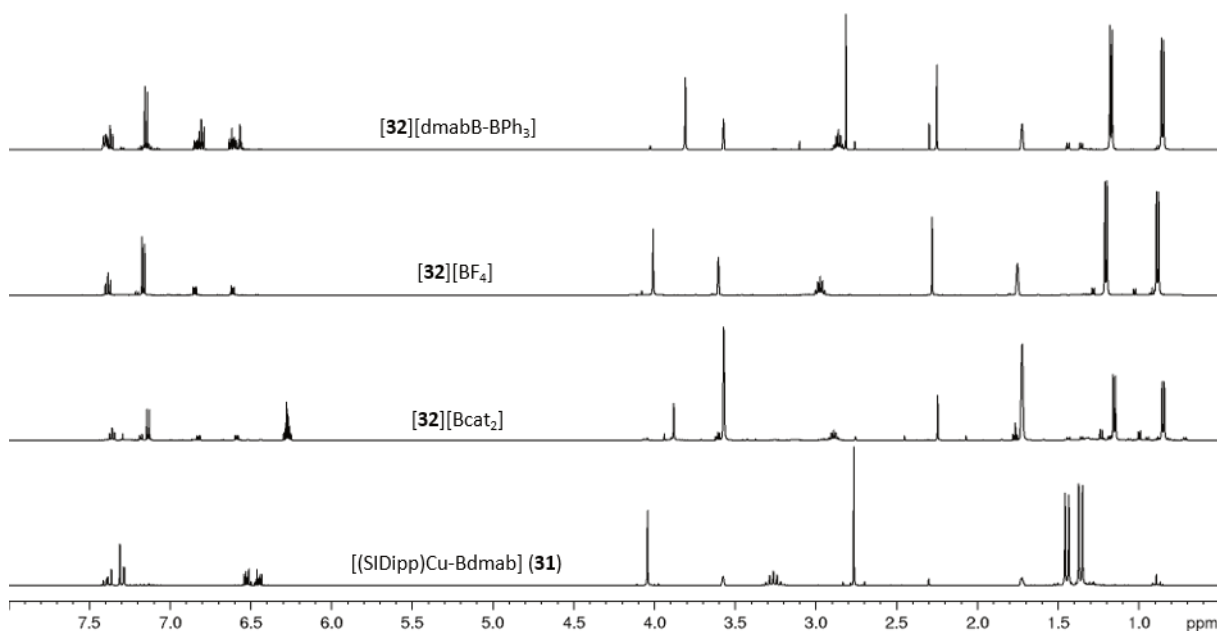


Abbildung 6-43: NMR-Spektren der Bdmab-Komplexe **31**,  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2]$ ,  $[\mathbf{32}][\text{BF}_4]$  und  $[\mathbf{32}][\text{dmabB-BPh}_3]$  (von unten nach oben) ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 300 MHz und 500 MHz).

Mithilfe von  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektren von  $[\mathbf{32}][\text{Bcat}_2]$  und  $[\mathbf{32}][\text{dmabB-BPh}_3]$  konnte festgestellt werden, dass auch hier der lineare Komplex **31** mit den beiden  $\mu$ -Bdmab-verbrückten Komplexen

$[32]^+$  im chemischen Austausch steht. Es können in beiden Fällen Kreuzsignale zwischen beiden Spezies beobachtet werden. Abbildung 6-44 zeigt beispielhaft das  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum von  $[32][\text{dmabB-BPh}_3]$ .

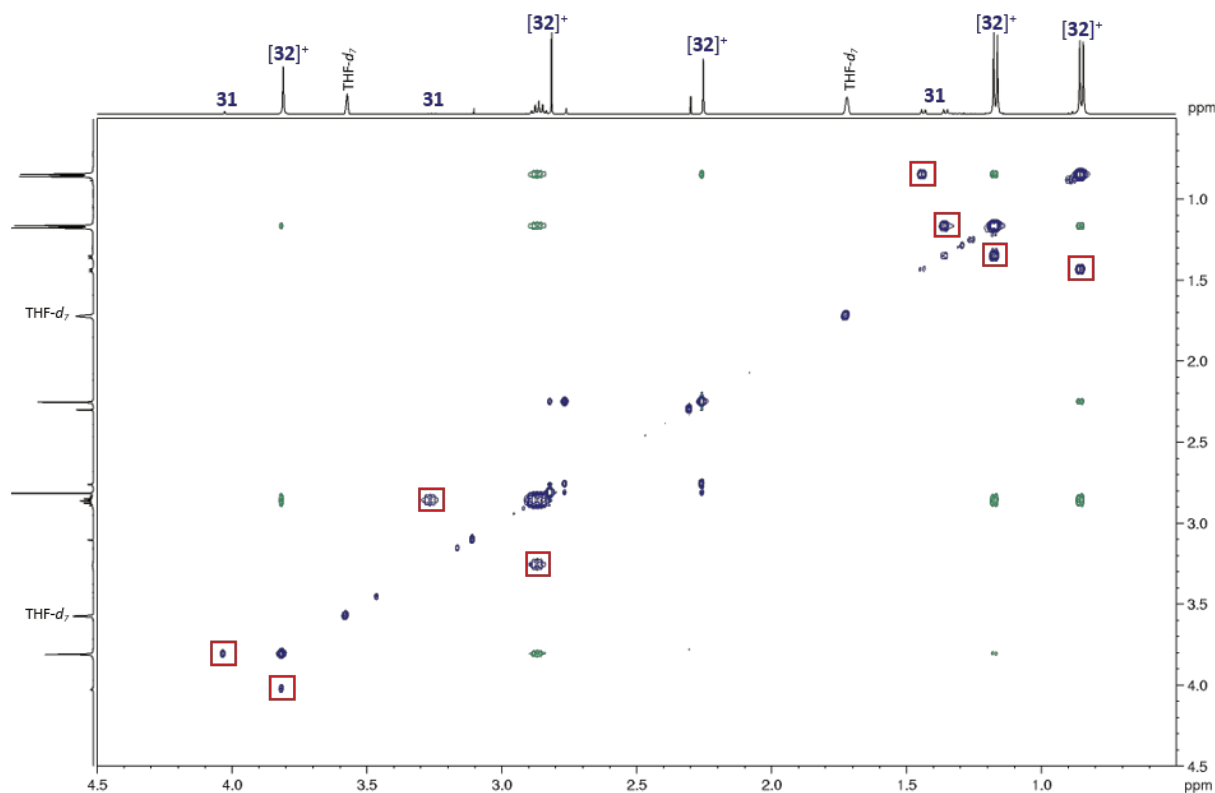


Abbildung 6-44:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum von  $[32][\text{dmabB-BPh}_3]$  ( $\text{THF-d}_8$ , RT, 500 MHz).

Aufgrund der dunkelblau abgebildeten nicht-Diagonalkreuzsignale (rot markiert) kann geschlossen werden, dass  $[32][\text{dmabB-BPh}_3]$  zu einem kleinen Teil in Lösung in den linearen Komplex **31** zerfällt und  $[32][\text{dmabB-BPh}_3]$ , **31** und eine weitere nicht identifizierte Spezies im Gleichgewicht stehen. Ähnliches gilt auch für  $[32][\text{Bcat}_2]$ , hier werden aber insgesamt mehr Signale von Verunreinigungen beobachtet, sodass weitere Zerfalls- und Dissoziationsprozesse nicht ausgeschlossen werden können. Für  $[26][\text{Bcat}_2]$  wurde ein Komplex der Art  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}(\text{Bcat}_2)]$  (**28**) postuliert. Anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[32][\text{Bcat}_2]$  und  $[32][\text{dmabB-BPh}_3]$  kann ein weitergehender Zerfall dieser Art in Lösung nicht angenommen werden. Für diese Komplexe werden Signale und Integrale beobachtet, die mit den Festkörperstrukturen im Einklang stehen.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[32][\text{Bcat}_2]$  und  $[32][\text{BF}_4]$  wird – neben den Signalen von **31** – je ein weiterer Signalsatz eines SIDipp-Liganden beobachtet. Diese könnten einer  $\mu$ -hydridoverbrückten Spezies  $[27]^+$  zugeordnet werden. Ein entsprechendes Hydrid-Signal konnte in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren leider nicht gefunden werden, dies könnte aber an der geringen Menge dieses Nebenproduktes liegen.

### 6.3. Struktureller Vergleich der $\mu$ -borylverbrückten Kupfer(I)-Komplexe

Insgesamt wurden vier verschiedene  $\mu$ -Bcat-Komplexe  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}](\mu\text{-Bcat})^+$  (**[26]<sup>+</sup>**) dargestellt: **[26]**[Bcat<sub>2</sub>], **[26]**[BF<sub>4</sub>], **[26]**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und **[26]**[catB-BPh<sub>3</sub>]. Außerdem konnte der  $\mu$ -Hydrido-komplex **[27]**[Bcat<sub>2</sub>] rein isoliert werden und mehrfach als Nebenprodukt zur Synthese von **[26]**[Bcat<sub>2</sub>] erhalten werden. Es wurden hierbei Mischkristalle der Art **[26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>]**[Bcat<sub>2</sub>] und insgesamt sieben Festkörperstrukturen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen x:y mit praktisch identischen Zellparametern erhalten. Darüber hinaus wurde reines **[26]**[Bcat<sub>2</sub>] strukturell charakterisiert, dieses bildet eine Überstruktur zu den Strukturen der Mischkristalle **[26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>]**[Bcat<sub>2</sub>] aus. Zusätzlich wurden auch die  $\mu$ -Bdmab-verbrückten Komplexe **[32]**[Bcat<sub>2</sub>], **[32]**[BF<sub>4</sub>], **[32]**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und **[32]**[dmabB-BPh<sub>3</sub>] untersucht, wobei Festkörperstrukturen von **[32]**[BF<sub>4</sub>] und **[32]**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] nicht erhalten werden konnten. In

Tabelle 6-1 sind einige strukturelle Parameter der  $\mu$ -borylverbrückten Komplexe **[26]<sup>+</sup>**, **[27]<sup>+</sup>** und **[32]<sup>+</sup>** gegenübergestellt.

Tabelle 6-1: Ausgewählte strukturelle Parameter der  $\mu$ -borylverbrückten Komplexe.

	<b>Cu1-Cu2 in Å</b>	<b>Cu1-B1 in Å</b>	<b>Cu2-B1 in Å</b>	<b>Cu1-B1-Cu2 in °</b>	<b>SOF (Bcat)</b>
<b>[26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>]</b> [Bcat <sub>2</sub> ]	2.4220(6)	2.095(5)	2.053(4)	71.4(2)	0.925(2)
	2.4565(3)	2.111(4)	2.042(4)	72.5(1)	0.613(3)
	2.4725(4)	2.126(6)	2.048(5)	72.6(2)	0.535(4)
	2.4825(4)	2.140(7)	2.048(6)	72.7(2)	0.468(4)
	2.5210(4)	1.93(3)	1.82(2)	84.4(14)	0.295(4)
	2.5265(4)	2.01(3)	1.87(2)	81.1(11)	0.273(4)
<b>[26<sub>0.25</sub>27<sub>0.75</sub>]</b> [Bcat <sub>2</sub> ]*	2.5259(4)	2.19(2)	2.05(1)	73.1(5)	0.246(4)
<b>[26]</b> [Bcat <sub>2</sub> ]**	2.4192(5)	2.093(4)	2.058(4)	71.3(1)	1
	2.4244(5)	2.057(4)	2.094(4)	71.5(1)	
<b>[26]</b> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]·(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>0.5</sub>	2.4030(4)	2.039(3)	2.046(3)	72.06(9)	
<b>[26]</b> [catB-BPh <sub>3</sub> ]	2.3800(7)	2.078(5)	2.073(4)	70.0(1)	
<b>[27]</b> [Bcat <sub>2</sub> ] (B = H)	2.5554(7)	1.56(2)	1.56(2)	110.00(2)	
<b>[27]</b> [BF <sub>4</sub> ] (B = H)	2.6241(7)	1.60(3)	1.59(3)	111(2)	
<b>[32]</b> [Bcat <sub>2</sub> ]·(THF) <sub>2</sub>	2.4921(8)	2.028(5)	2.082(5)	74.6(2)	
<b>[32]</b> [Bcat <sub>2</sub> ]·(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	2.4475(2)	2.075(2)	2.077(2)	72.25(6)	
<b>[32]</b> [dmabB-BPh <sub>3</sub> ]	2.4921(8)	2.078(2)	2.073(2)	72.57(8)	

\*: Ein verbrückendes Wasserstoffatom (H100) konnte in der Differenzelektronendichte gefunden werden; \*\*: Zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit

Im Vergleich aller Mischkristalle  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat}/\text{H})[\text{Bcat}_2]$  (**[26,27]**<sub>y</sub> $[\text{Bcat}_2]$ ) lässt sich feststellen, dass mit steigendem  $\mu$ -Bcat-Anteil der Cu-Cu-Abstand sinkt. Hierbei bilden die Extrema  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-H})[\text{Bcat}_2]$  (**[27]** $[\text{Bcat}_2]$ ) und das reine  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{Bcat}_2]$  (**[26]** $[\text{Bcat}_2]$ ) die Endpunkte der Skala mit 2.5554(7) Å (**[27]** $[\text{Bcat}_2]$ ) und 2.4192(5) Å (**[26]** $[\text{Bcat}_2]$ ). Dieser Trend wird noch weiter fortgesetzt, wenn statt des  $[\text{Bcat}_2]$ -Gegenions  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**[26]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) und  $[\text{catB-BPh}_3]^-$  (**[26]** $[\text{catB-BPh}_3]$ ) als Gegenion vorhanden sind. Hierbei wird der Cu-Cu-Abstand noch kleiner. Im  $\mu$ -hydridoverbrückten Komplex **[27]** $[\text{BF}_4]$  wird tatsächlich hingegen der größte Kupfer-Kupfer-Abstand gefunden. Interessanterweise sind die Cu-Cu-Abstände in den  $\mu$ -Bdmab-verbrückten Komplexen mittig in der Skala der  $\mu$ -Bcat-verbrückten Komplexe zu finden. Wird nur der Cu-Cu-Abstand des reinen **[26]** $[\text{Bcat}_2]$  betrachtet, sind die Bindungen in den  $\mu$ -Bdmab-Komplexen alle deutlich länger. Dies ist eher nicht auf den größeren sterischen Anspruch des Bdmab-Liganden zurückzuführen, da sich dieser, wie auch die Bcat-Liganden, rechtwinklig zur Bor-Kupfer-Kupfer-Einheit ausrichtet.

Ein ähnlicher Trend kann für die Cu-B-Cu-Winkel nur mit Ausnahmen erkannt werden. Hier wird der Cu-B-Cu-Winkel mit steigendem Bcat-Anteil kleiner, angefangen bei 73.1° (**[26,27]**<sub>0.25</sub><sub>0.75</sub> $[\text{Bcat}_2]$ ) bis hinunter zu 71.3° (**[26]** $[\text{Bcat}_2]$ ), wobei zwei Ausreißer mit Winkeln von über 80° zu beachten sind. Hier reihen sich die zwei weiteren  $\mu$ -Bcat-Komplexe **[26]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und **[26]** $[\text{catB-BPh}_3]$  nicht am unteren Ende der Skala ein. Mit einem Cu-B-Cu-Winkel von 72.06(9)° liegt  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**[26]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) im Mittelfeld dieser Reihe,  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{catB-BPh}_3]$  (**[26]** $[\text{catB-BPh}_3]$ ) liegt mit einem Winkel von 70.0(1)° deutlich unterhalb der weiteren beobachteten Werte. Eine mögliche Erklärung lässt sich zunächst nicht finden, vermutlich ist die Packung im Festkörper für diese Unterschiede verantwortlich. Das Benzol-Solvat des  $\mu$ -Bdmab-Komplexes **[32]** $[\text{Bcat}_2] \cdot (\text{C}_6\text{D}_6)_2$  und auch **[32]** $[\text{dmabB-BPh}_3]$  können erneut innerhalb der Reihe der Bcat-verbrückten Komplexe gefunden werden. Das THF-Solvat **[32]** $[\text{Bcat}_2] \cdot (\text{THF})_2$  weist hingegen einen deutlich größeren Cu-B-Cu-Winkel von 74.6(2)° auf. Auch hier lässt sich eine einfache Erklärung zunächst nicht finden, vermutlich ist erneut die Packung im Festkörper für diesen Unterschied verantwortlich.

Alle gefundenen Kupfer-Kupfer-Abstände liegen unterhalb des Kupfer-Kupfer-Abstands in elementarem Kupfer (2.556 Å).<sup>[3]</sup> Mithilfe einer CCDC-Datenbanksuche lassen sich die gefundenen Kupfer-Kupfer-Abstände einordnen.<sup>[193]</sup> Gesucht wurde nach dem in Abbildung 6-45 dargestellten Strukturmotiv.

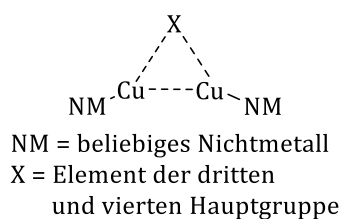


Abbildung 6-45: Modellverbindung für  
CCDC-Datenbanksuche.

Aus dieser Datenbanksuche ergibt sich ein Histogramm, in dem die Kupfer-Kupfer-Abstände gegen die Häufigkeit dieser Abstände aufgetragen sind (Abbildung 6-46).

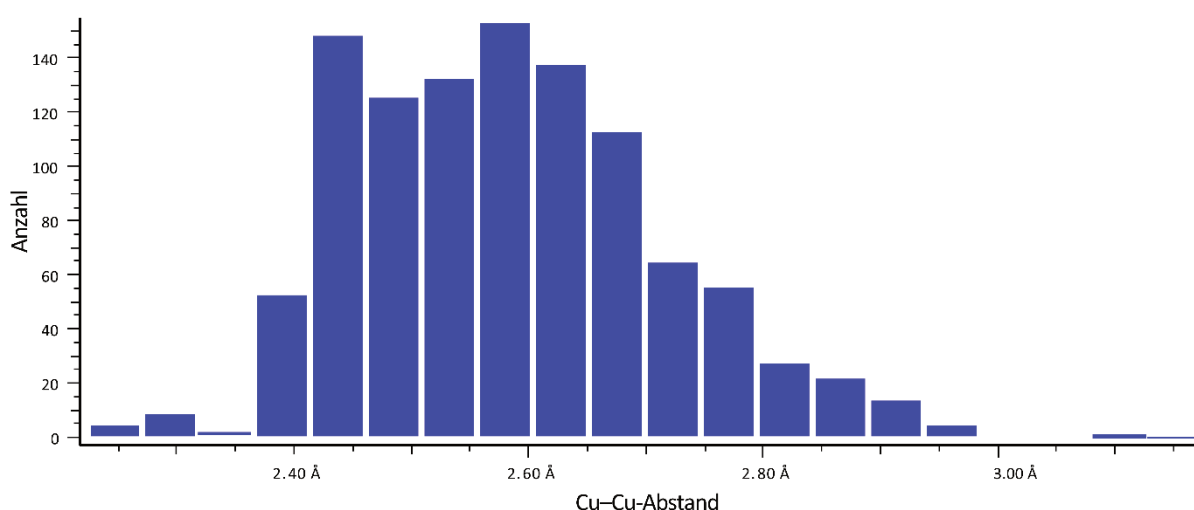


Abbildung 6-46: Erhaltenes Histogramm der CCDC-Datenbanksuche.

Am unteren Ende dieser so erhaltenen Skala befinden sich bis- $\mu$ -borylverbrückte Kupfer(I)-Komplexe.<sup>[124,137,168]</sup> Mit einem Mittelwert aller erhaltenen Kupfer-Kupfer-Abstände von 2.46 Å liegen die Komplexe **[26]**<sup>+</sup> und **[27]**<sup>+</sup> im unteren Viertel der Skala. Innerhalb der Reihe der Komplexe **[26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>][Bcat<sub>2</sub>]** wird der kürzeste Metall-Metall-Abstand für den Komplex mit dem höchsten Anteil an Bcat im Mischkristall beobachtet (**[26<sub>0.92</sub>27<sub>0.08</sub>][Bcat<sub>2</sub>]**). Auch die Abstände in den Komplexen **[26][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]** und **[26][catB-BPh<sub>3</sub>]** liegen unterhalb des Mittelwertes. Dies zeigt, dass durch Einbauen eines verbrückenden Borylliganden die zwei Kupfer-Atome näher beieinander liegen. Dies liegt vermutlich daran, dass eine Mehrzentrenbindung ausgebildet wird. Um diese Hypothese zu unterstützen, könnte eine AIM-Analyse einer experimentell erhaltenen oder berechneten Elektronendichteverteilung durchgeführt werden.

Eine kurze Zusammenfassung über die Umwandlung von linearen in  $\mu$ -borylverbrückte Kupfer(I)-Komplexe, die in diesem Kapitel vorgestellt wurde, ist aufgrund des großen Umfangs anspruchsvoll. Es war möglich, zwei neue lineare Bcat-Komplexe – [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**) und [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) – und den neuen linearen Bdmab-Komplex [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**) zu synthetisieren. Außerdem konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz geeigneter Lewis-Säuren eine Umwandlung von linearen zu  $\mu$ -borylverbrückten Komplexen  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bcat})]^+$  (**[26]<sup>+</sup>**) und  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bdmab})]^+$  (**[32]<sup>+</sup>**) möglich ist. Hierbei ist zu beachten, dass schwache Lewis-Säuren – wie beispielsweise pinB-O<sup>i</sup>Pr – nicht dazu in der Lage sind, einen Borylliganden aus den linearen Komplexen zu abstrahieren. Zu starke Lewis-Säuren – wie TMS-OTf – verdrängen den Borylliganden hingegen vollständig. Mit geeigneten Lewis-Säuren konnten so die Komplexe **[26]**[Bcat<sub>2</sub>], **[26]**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], **[26]**[catB-BPh<sub>3</sub>], **[32]**[Bcat<sub>2</sub>], **[32]**[BF<sub>4</sub>], **[32]**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und **[32]**[dmabB-BPh<sub>3</sub>] dargestellt werden. In Lösung zeigte sich, dass alle  $\mu$ -borylverbrückte Komplexe **[26]<sup>+</sup>** und **[32]<sup>+</sup>** im Gleichgewicht mit den entsprechenden linearen Komplexen **25** und **31** stehen. Dieses Gleichgewicht ist interessanterweise abhängig vom Borylliganden. Für **[26]**[Bcat<sub>2</sub>] wird beispielsweise die vollständige Dissoziation in den linearen Komplex **25** und [(SIDipp)Cu(Bcat<sub>2</sub>)] (**28**) beobachtet. Auf der anderen Seite wird für **[26]**[catB-BPh<sub>3</sub>] ein Verhältnis von  $\mu$ -Bcat-Komplex zu linearem Komplex von nur 5:1, für **[32]**[dmabB-BPh<sub>3</sub>] von 12:1 gefunden. Insgesamt wird für alle  $\mu$ -Bdmab-Komplexe **[32]<sup>+</sup>** eine sehr geringe, fast zu vernachlässigende Bildung des linearen Komplexes **31** beobachtet. Zu beachten ist weiterhin, dass für  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-Bcat})][\text{Bcat}_2]$  (**[26]**[Bcat<sub>2</sub>]) eine Mischkristallreihe mit isostrukturell kristallisierendem  $[((\text{SIDipp})\text{Cu})_2(\mu\text{-H})][\text{Bcat}_2]$  (**[27]**[Bcat<sub>2</sub>]) erhalten wurde. Tatsächlich liegt **[26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>]**[Bcat<sub>2</sub>] vor, wobei das Verhältnis **[26]<sup>+</sup>**:**[27]<sup>+</sup>** von 92:8 bis 25:75 reicht. Es konnte keine Substanzprobe erhalten werden, in der der  $\mu$ -Hydridokomplex **[27]**[Bcat<sub>2</sub>] nicht vorhanden ist. Noch immer nicht abschließend geklärt ist, wo eine überzählige [B-O<sup>i</sup>Bu]-Einheit bei der Bildung von [Bcat<sub>2</sub>]<sup>-</sup> verbleibt. Eine mögliche Erklärung ist, dass diese Einheit vom verwandten Borosilikatglas abstrahiert wird. Außerdem scheint die Glasoberfläche die Hydridquelle zur Bildung von **[27]**[Bcat<sub>2</sub>] zu sein. Das heißt, wenn die Glasoberfläche nicht in der Reaktion involviert ist, können weder das [Bcat<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion noch **[27]**[Bcat<sub>2</sub>] gebildet werden, was wiederum die Entstehung von **[26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>]**[Bcat<sub>2</sub>] verhindert.

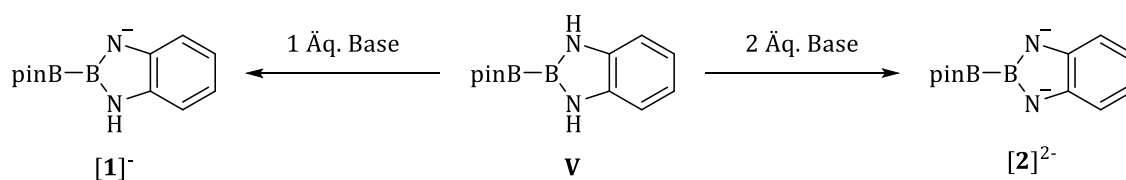
## 7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich grundsätzlich mit unsymmetrischen Diboran(4)-Verbindungen und deren Verwendung zur Synthese von neuen Übergangsmetallkomplexen. Borylkomplexe werden als Intermediate in einer Vielzahl von Reaktionen diskutiert, beispielsweise in Borierungen durch CH-Aktivierung, Aktivierung kleiner Moleküle oder Funktionalisierung von unsymmetrischen Mehrfachbindungen. Die Synthese von Übergangsmetallborylkomplexen ausgehend von Diboranen(4) kann im Wesentlichen über zwei Reaktionswege erfolgen: oxidative Addition und  $\sigma$ -Bindungsmetathese. Mono-Borylkomplexe können mithilfe der  $\sigma$ -Bindungsmetathese beispielsweise ausgehend von Übergangsmetallalkoxiden oder durch eine Folge von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung erhalten werden. Durch eine oxidative Addition eines Diborans(4) werden bis-Borylkomplexe erhalten. Tris-Borylkomplexe können durch eine oxidative Addition von Diboranen(4) an mono-Borylkomplexe dargestellt werden, solange das Metallatom zu einer (weiteren) oxidativen Addition befähigt ist. Bisher ist die Synthese von Borylkomplexen ausgehend von Diboranen(4) hauptsächlich auf  $B_2pin_2$  (**II**) und  $B_2cat_2$  (**III**) beschränkt. Durch die Synthese von neuen unsymmetrischen Diboranen(4) ist der Zugang zu weiteren Borylliganden mit unterschiedlichen koordinationschemischen Eigenschaften möglich. Vor allem können so beispielsweise Diaminoborylliganden eingeführt werden, was bisher herausfordernd war.

Die vier großen Themen dieser Arbeit sind die Deprotonierung als Schlüsselschritt in der *N*-Funktionalisierung von  $pinB-Bdab$  (**V**) und  $cat^*B-Bdab$  (**IX**), die Synthese neuer Diboran(4)-Verbindungen mittels der Kupfer(I)-vermittelten Bor-Bor-Bindungsknüpfung, die Synthese neuartiger Borylkomplexe ausgehend von unsymmetrischen Diboranen(4) sowie die Strukturchemie von Cobalt(I)-, Cobalt(III)- und Kupfer(I)-borylkomplexen.

Die *N*-Funktionalisierung von  $pinB-Bdab$  (**V**) erfolgt über die Umsetzung mit der starken organischen Base *tert*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit einem geeigneten Elektrophil.<sup>[35]</sup> Hierbei wird von einer Reaktionsfolge aus doppelter NH-Deprotonierung gefolgt von doppelter Umsetzung mit dem Elektrophil ausgegangen. Diese *N*-Funktionalisierung ist bisher auf die Elektrophile Methyljodid, Dimethylmethylenammoniumchlorid, Benzylbromid und Trimethylsilylchlorid (**Va-d**) beschränkt.<sup>[35,36]</sup> Um diesen Zugang zu unsymmetrischen Diboranen(4) auf weitere Elektrophile auszuweiten, muss zunächst die Deprotonierung im Detail verstanden werden (Schema 7-1).





Schema 7-1: Allgemeine Vorschrift, pinB-Bdab (**V**) zu deprotonieren.

Tatsächlich kann pinB-Bdab (**V**) durch Zugabe eines Äquivalents *tert*-Butyllithium einfach zu  $[\mathbf{1}]^-$  deprotoniert werden. Je nach verwandtem Lösungsmittel werden verschiedene Solvate erhalten. Eine einfache Deprotonierung von **V** ist auch mithilfe von Natriumhexamethyldisilazid möglich (Abbildung 7-1).

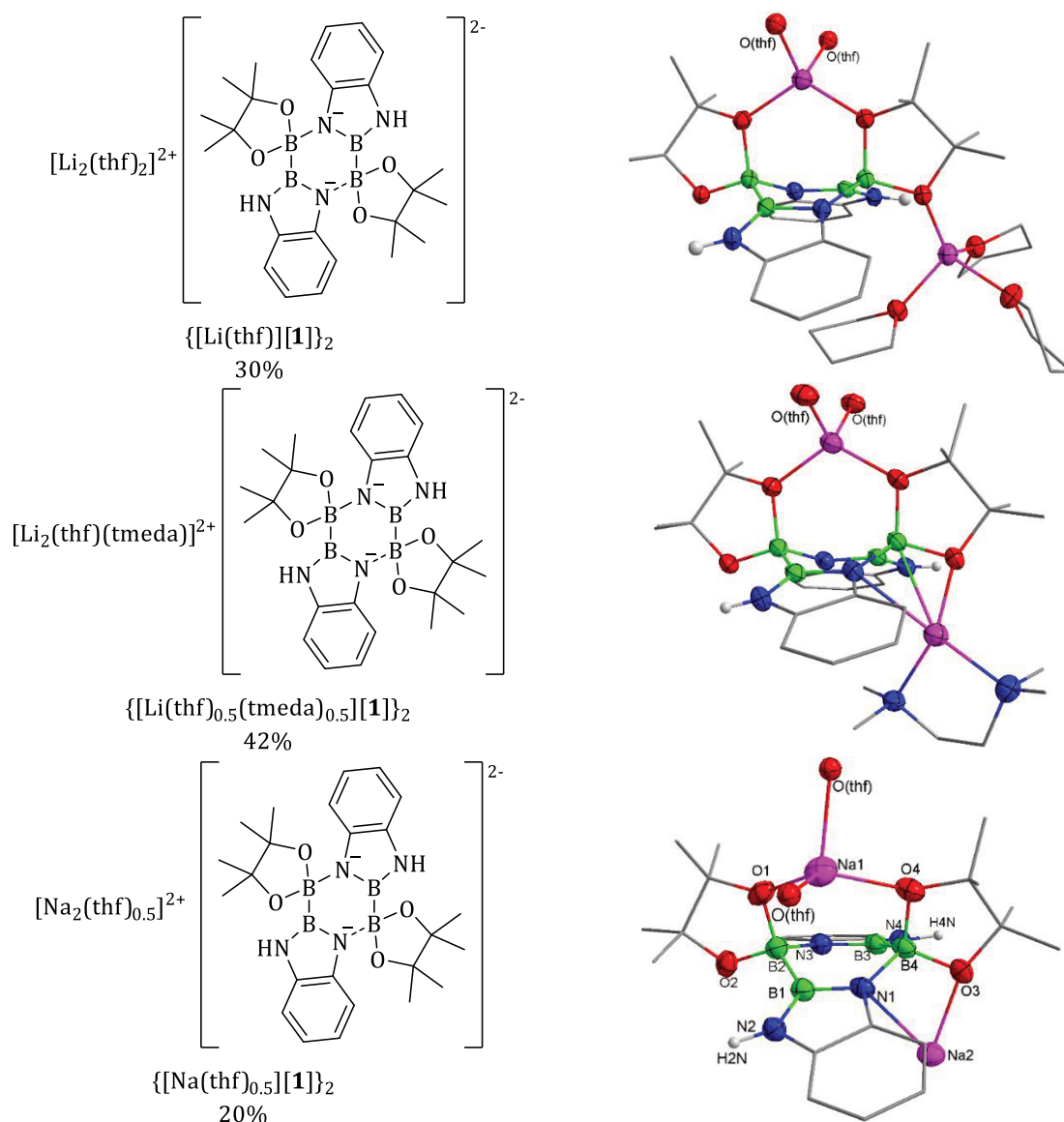


Abbildung 7-1: Drei Derivate von  $[\text{pinB-Bdab}]^-$  ( $[\mathbf{1}]^-$ ).

Interessanterweise wird für alle untersuchten einfach deprotonierten Derivate **[1]**<sup>-</sup> das gleiche Strukturmotiv im Festkörper beobachtet. Es werden Dimere mit einem zentralen B<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Ring beobachtet (Abbildung 7-1). Alle drei Derivate von **[1]**<sup>-</sup> können in mäßig guten Ausbeuten synthetisiert und umfassend durch Röntgenstrukturanalysen und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Eine zweifache Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) mithilfe von zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium ist hingegen nicht so einfach möglich, wie sie in einem allgemeinen Reaktionsschema erscheint. Mithilfe von *in situ* NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass hierbei eine dynamische Mischung mehrerer Spezies erhalten wird. Es war möglich, zwei dieser Spezies zu kristallisieren und so die Struktur dieser Verbindungen zu bestimmen (Abbildung 7-2).

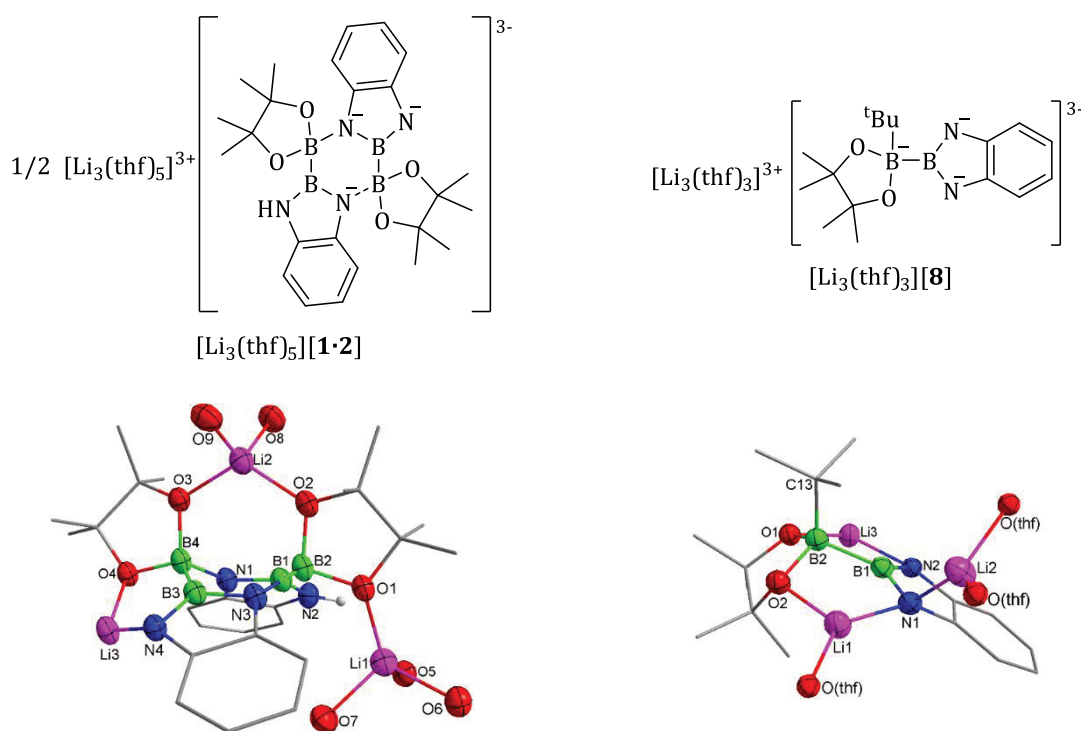


Abbildung 7-2: Eineinhalbfach deprotonierte Spezies  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und zweifach deprotonierte Spezies  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]$ .

Die Struktur von  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  zeigt erneut das gleiche Strukturmotiv wie die Derivate **[1]**<sup>-</sup>. Hierbei liegt eine formale eineinhalbfache Deprotonierung der Stammverbindung **V** vor. PinB-Bdab (**V**) kann mit *tert*-Butyllithium tatsächlich auch zweifach deprotoniert werden. Die erhaltene Festkörperstruktur zeigt aber die Koordination einer *tert*-Butylgruppe an das Lewis-acidere Boratom der Bpin-Einheit. Die Beobachtung dieser zwei Spezies zeigt, dass die Deprotonierung – der erste Schritt zur *N*-Funktionalisierung von pinB-Bdab (**V**) – komplizierter ist, als es auf den ersten Blick scheint. Dies könnte auch eine Erklärung dafür sein, wieso diese Funktionalisierung bisher nur auf die vier erwähnten Elektrophile beschränkt ist.

Eine klare zweifache Deprotonierung gelang dann mithilfe von Lithiumtetramethylpiperidid (LTMP). Diese organische Base ist deutlich weniger nukleophil als *tert*-Butyllithium, sodass eine Koordination der Piperidid-Einheit an eines der Boratome nicht zu erwarten ist.  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  kann mit einer Ausbeute von 18% erhalten und umfassend charakterisiert werden (Abbildung 7-3). Auch für  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$  wird die Ausbildung eines Dimers mit zentralem  $\text{B}_4\text{N}_2$ -Ring beobachtet.

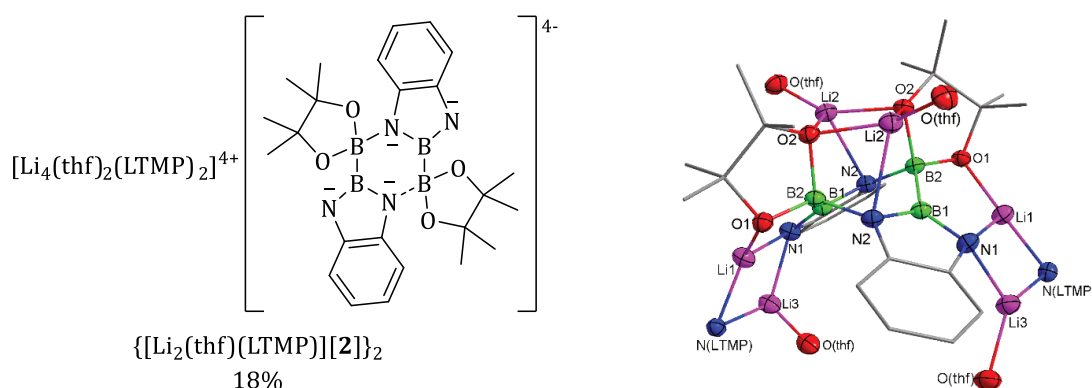
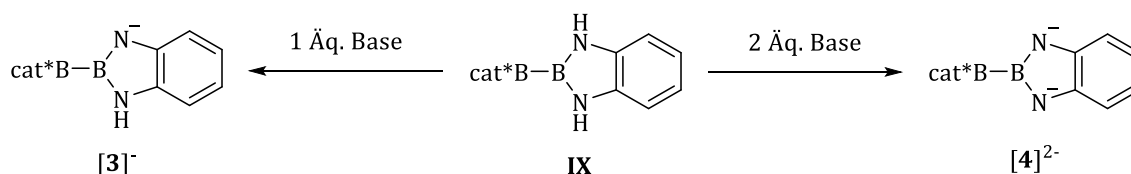


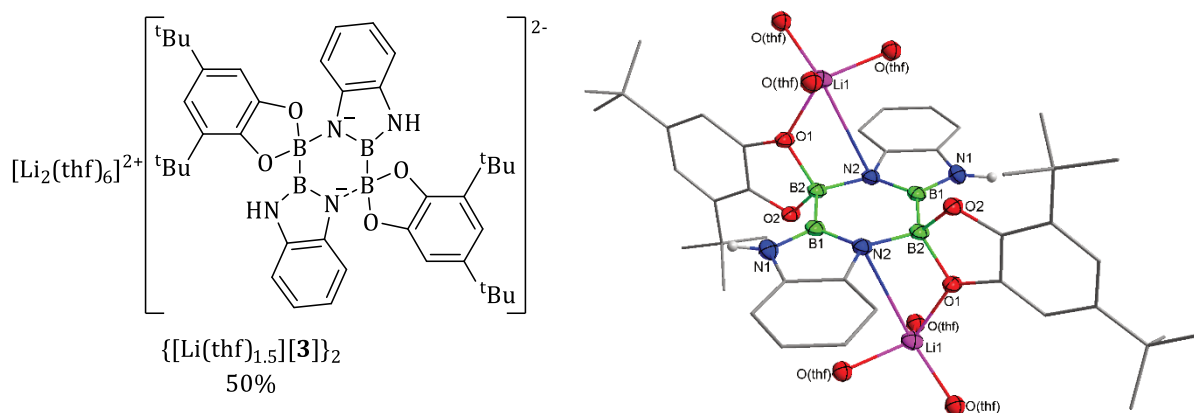
Abbildung 7-3:  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$ .

Es sollte nicht nur die Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) besser verstanden werden, sondern auch die Deprotonierung von catB-Bdmab (**IX**) untersucht werden. Auch hier stand die Frage im Fokus, ob **IX** einfach und zweifach deprotoniert werden kann (Schema 7-2).

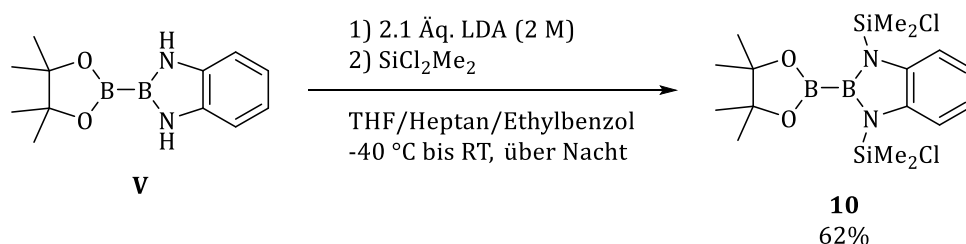


Schema 7-2: Allgemeine Vorschrift, cat\*B-Bdab (**IX**) zu deprotonieren.

Mithilfe von *tert*-Butyllithium und LTMP kann **IX** einfach deprotoniert werden. Es wird unabhängig von der eingesetzten Base das gleiche Strukturmotiv für  $[3]^-$  erhalten, wie Röntgenstrukturanalysen belegten (Abbildung 7-4). Es war aber trotz vieler Versuche mit verschiedenen Basen (*tert*-Butyllithium, LDA und LTMP) nicht möglich, eine zweifach deprotonierte Spezies der Art  $[4]^{2-}$  zu synthetisieren.

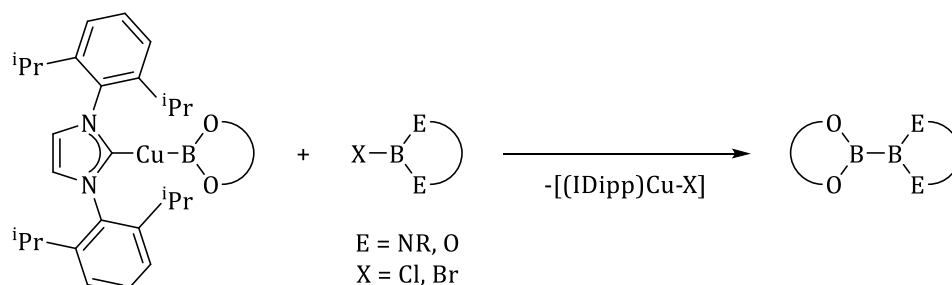
Abbildung 7-4:  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{3}]\}_2$ .

Neben der Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) wurde auch die *N*-Funktionalisierung von pinB-Bdab (**V**) untersucht. Mit Dichlordimethylsilan als Elektrophil kann pinB-Bd(SiMe<sub>2</sub>Cl)ab (**10**) als fünftes funktionalisiertes pinB-Bdab-Derivat in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 7-3).

Schema 7-3: Synthese des Diborans(4) pinB-Bd(SiMe<sub>2</sub>Cl)ab (**10**).

Trotz der gesammelten Erkenntnisse zur Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) war es nicht möglich, weitere *N*-Funktionalisierungsprodukte zu erhalten oder **10** durch Umsetzung mit geeigneten Nukleophilen weiter zu funktionalisieren.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Synthese neuer Diboran(4)-Verbindungen mittels einer Kupfer(I)-vermittelten Bor-Bor-Bindungsknüpfung.<sup>[100]</sup> Hierbei werden ein Borelektrophil – beispielsweise ein Borhalogenid – und ein Bornukleophil – ein NHC-Kupfer(I)-Borylkomplex – unter Bildung einer neuen Bor-Bor-Bindung miteinander verknüpft (Schema 7-4).



Schema 7-4: Allgemeine Synthese neuer  $(\text{OR})_2\text{B}-\text{B}(\text{ER})_2$  Derivate.<sup>[100]</sup>

In Vorarbeiten konnte bereits eine Reihe von auf diesem Weg erhaltenen pinB-B(R)En-Derivaten ((R)En = *N,N'*-substituiertes Ethylendiamin) vorgestellt werden.<sup>[100]</sup> Mithilfe des erarbeiteten Protokolls können nun erstmals auch unsymmetrische Tetraalkoxydiboran(4)-Verbindungen selektiv synthetisiert werden, pinB-Bcat (**12a**) und pinB-Bneop (**12b**) (Abbildung 7-5).

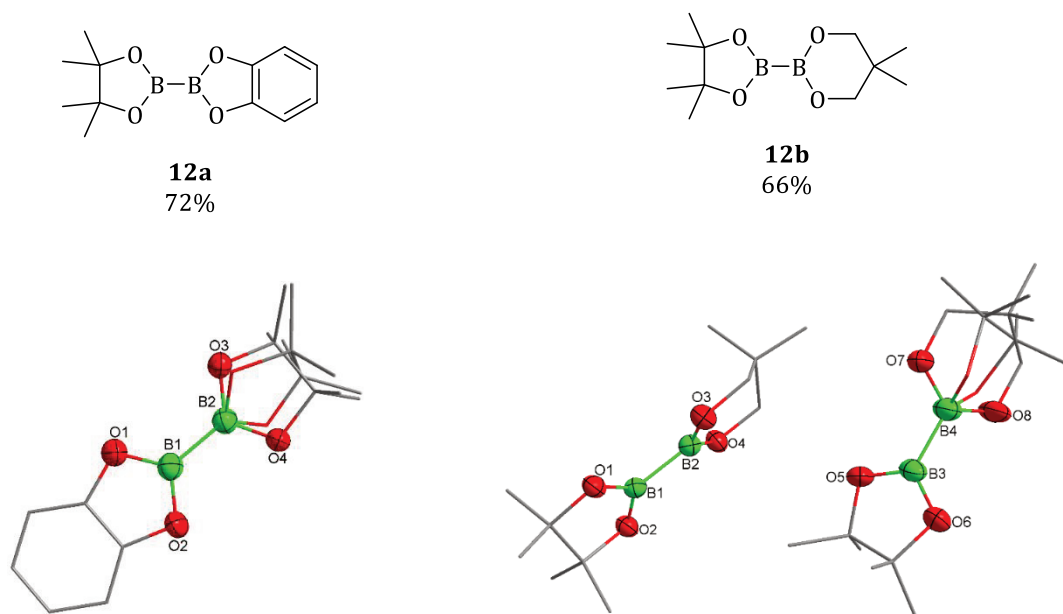


Abbildung 7-5: PinB-Bcat (**12a**) und pinB-Bneop (**12b**).

Die Diborane(4) **12a** und **12b** können in guten Ausbeuten erhalten und umfassend charakterisiert werden. Die Festkörperstrukturen beider Verbindungen weisen Besonderheiten auf. Im Falle von pinB-Bcat (**12a**) handelt es sich um eine Fehlordnung des Pinakolsubstituenten. Dieser wurde über zwei Positionen verfeinert. Diese Fehlordnung veranschaulicht die niedrige Rotationsbarriere der Bor-Bor-Bindung. Die Festkörperstruktur von pinB-Bneop (**12b**) ist hingegen komplizierter. Es werden zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden, von denen eines eine Fehlordnung aufweist. Hier ist aber nicht einer der Substituenten fehlgeordnet, sondern es liegt eine Besetzungsfehlordnung von pinB-Bneop (**12b**) und  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**) – also die co-Kristallisation von **12b** und **II** – vor. Im

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann ein  $\text{B}_2\text{pin}_2$ -Anteil (**II**) von 5% gefunden werden, im untersuchten Einkristall ein Anteil von 8%. In einer Reihe von co-Kristallisationsversuchen konnte eine isostrukturelle co-Kristallreihe mit einem Einbau von **II** von bis zu 22% erhalten werden.

Neben diesen zwei Diboranen **12a** und **12b** können erstmals unsymmetrische catecholbasierte Diboran(4)-Verbindungen selektiv synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. CatB-Bdmab (**14a**) und catB-BMeEn (**14b**) werden in Ausbeuten von 34% und 51% erhalten (Abbildung 7-6).

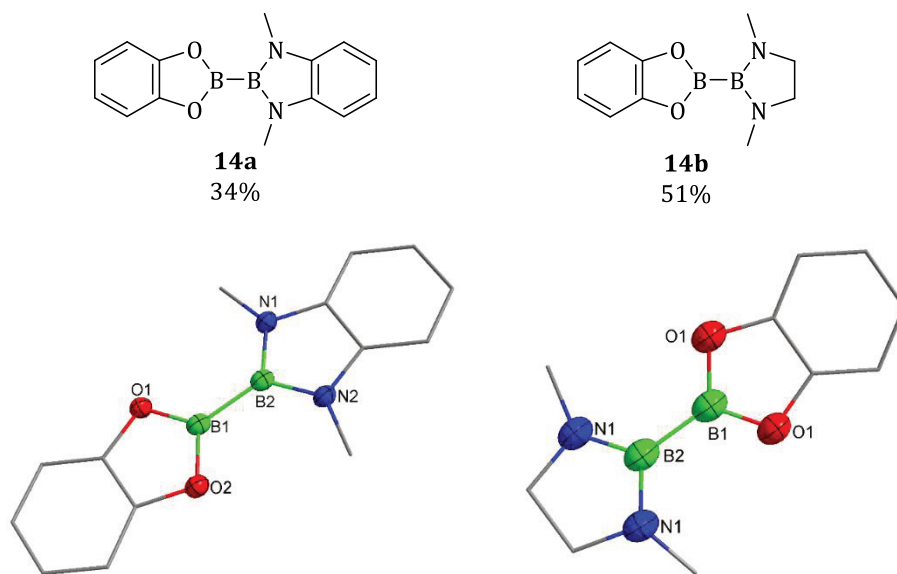


Abbildung 7-6: CatB-Bdmab (**14a**) und catB-BMeEn (**14b**).

CatB-BMeEn (**14b**) weist ein interessantes Verhalten im Festkörper auf. Kristallstrukturen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, dass **14b** nur bei relativ hohen Temperaturen (250 K) als monomeres Molekül im Festkörper vorliegt, beim Abkühlen kommt es zur Dimerisierung unter Bildung von  $(\text{14b})_2$ , wobei es zur intermolekularen Koordination eines Stickstoffatoms an ein Boratom kommt (Abbildung 7-7).

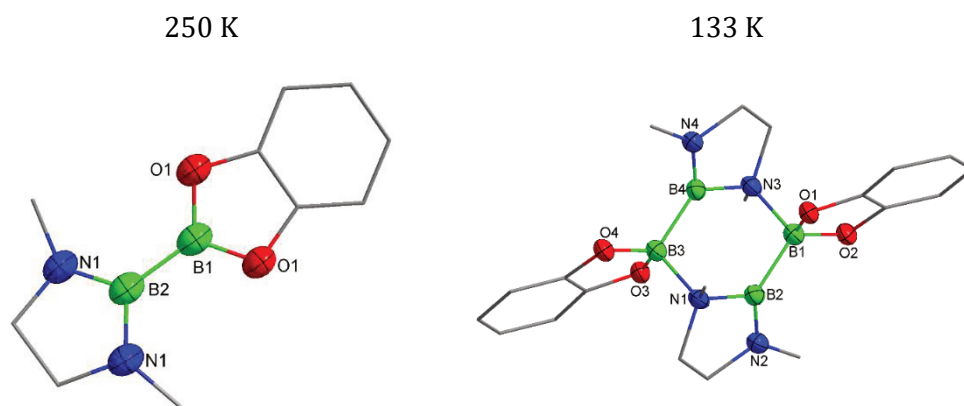


Abbildung 7-7: Hoch- und Tieftemperaturstruktur von catB-BMeEn (**14b**).

Eine dynamische Differenzkalorimetrie-Messung ergab, dass die Dimerisierung bei etwa  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Monomerisierung bei etwa  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  stattfindet, und eine Reaktionsenthalpie von etwa  $11\text{ kJ/mol}$  konnte berechnet werden.

Das dritte Themengebiet – die Synthese neuer Borylkomplexe – schließt sich an die Synthese neuer unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen an. Durch oxidative Addition der Diborane(4) **11a**, **12a-b**, **14a-b** und  $\text{B}_2\text{neop}_2$  an  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  können die sechs neuen Platin(II)-bis-borylkomplexe **15a,d-h** in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abbildung 7-8).

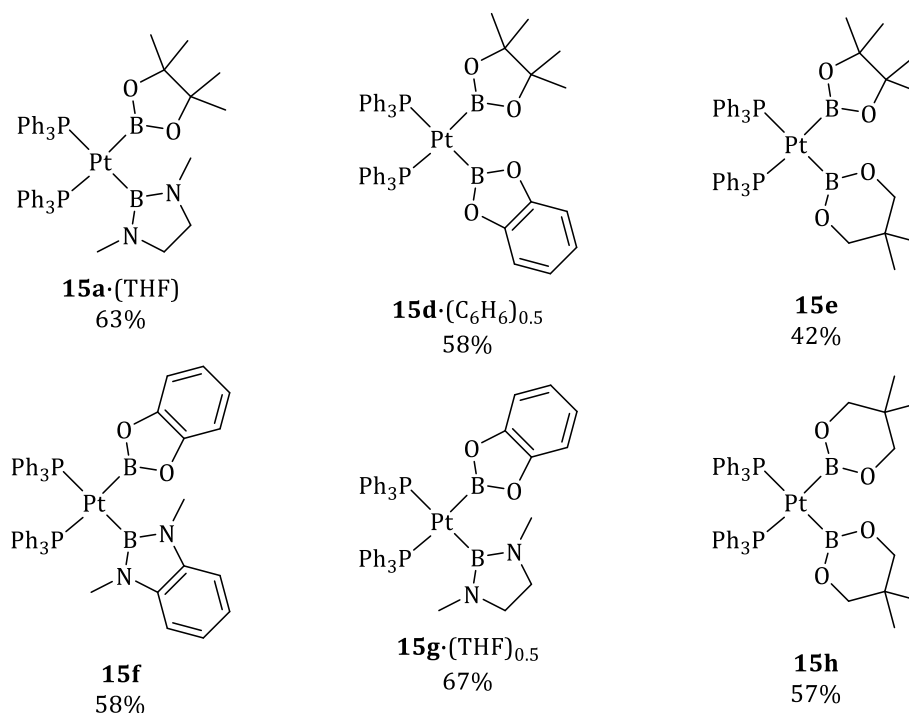
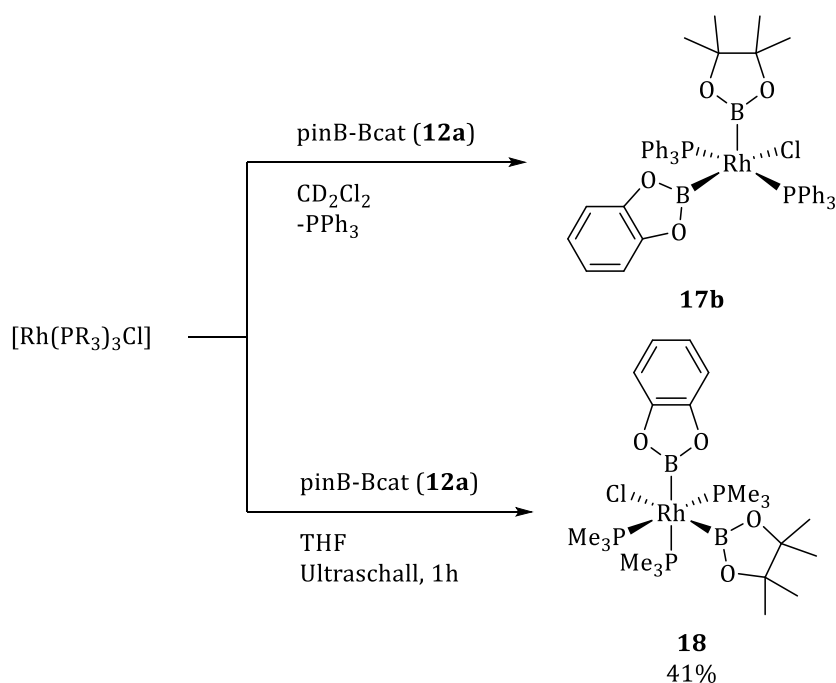


Abbildung 7-8: Sechs Platin-bis-borylkomplexe **15a,d-h**.

Von allen Komplexen **15a,d-h** wurden Einkristalle gewonnen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Interessant hierbei ist, dass ein kleiner Bor-Platin-Bor-Winkel von  $72^\circ$  bis  $76^\circ$  und damit einhergehend ein kurzer Bor-Bor-Abstand von  $2.4 \text{ \AA}$  bis  $2.5 \text{ \AA}$  beobachtet wird. Die Winkel liegen deutlich unterhalb von  $90^\circ$ , wie es in einer idealen quadratisch-planaren Anordnung der Fall wäre. Dies kann natürlich zum einen an den sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphan-Liganden liegen. Auf der anderen Seite kann hier eine Bor-Bor-Wechselwirkung vermutet werden, wie sie beispielsweise für *mer*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (*mer*-**20**) beobachtet wird (vgl. Seite 118 ff.).

Außerdem wurden die zwei Rhodium(III)-bis-borylkomplexe  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Bpin})(\text{Cl})]$  (**17b**) und  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Bcat})(\text{Cl})]$  (**18**) über eine oxidative Addition an  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$  und  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$  erhalten (Schema 7-5).



Schema 7-5: Synthese der Rhodium(III)-Komplexe  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Bpin})(\text{Cl})]$  (**17b**) und  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Bcat})(\text{Cl})]$  (**18**).

**17b** und **18** sind die ersten unsymmetrischen bis-Borylkomplexe dieser Art, auch wenn die Synthese hierbei auf das unsymmetrische Diboran(4) **pinB-Bcat (12a)** begrenzt ist. Bisher sind solche Rhodium(III)-bis-borylkomplexe aber hauptsächlich für den Bcat-Liganden und einige catecholbasierte Derivate bekannt.<sup>[135,145]</sup> Es war möglich, Festkörperstrukturen der beiden Komplexe **17b** und **18** zu erhalten (Abbildung 7-9).



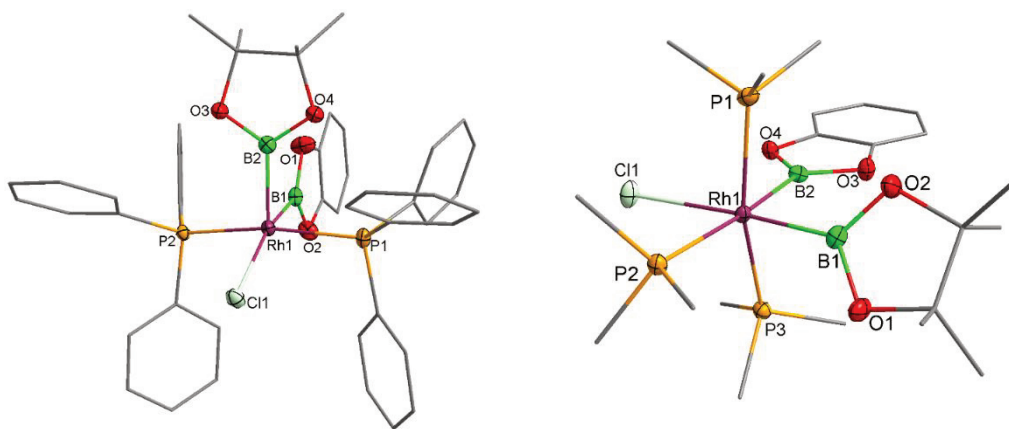


Abbildung 7-9:  $[(PPh_3)_2Rh(Bcat)(Bpin)(Cl)]$  (**17b**) und  $[(PMe_3)_3Rh(Bpin)(Bcat)(Cl)]$  (**18**).

Die Reaktion von  $[(PMe_3)_4Co(Me)]$  mit  $B_2cat_2$  (**III**) liefert über eine Folge von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung den literaturbekannten Komplex  $[(PMe_3)_4Co(Bcat)]$  (**VII**).<sup>[65]</sup> Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wird dieser in einer Ausbeute von 75% erhalten und kann nun umfassend charakterisiert werden (Abbildung 7-10 links). Außerdem konnte durch eine oxidative Addition von  $B_2cat_2$  (**III**) an **VII** der tris-Borylkomplex  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  (**20**) erhalten werden (Abbildung 7-10 rechts).

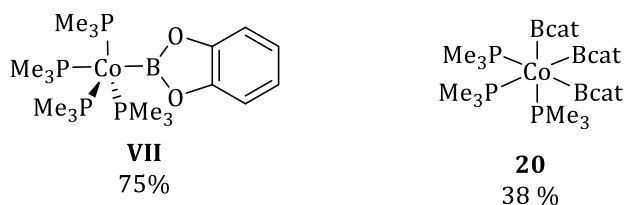


Abbildung 7-10:  $[(PMe_3)_4Co(Bcat)]$  (**VII**) und  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  (**20**).

Interessanterweise konnten von **20** zwei verschiedene Festkörperstrukturen erhalten werden. Es wurde festgestellt, dass das *fac*- und *mer*-Isomer je nach Temperatur kristallisiert. Bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert *fac*-**20** während *mer*-**20** bei Raumtemperatur erhalten wird (Abbildung 7-11).

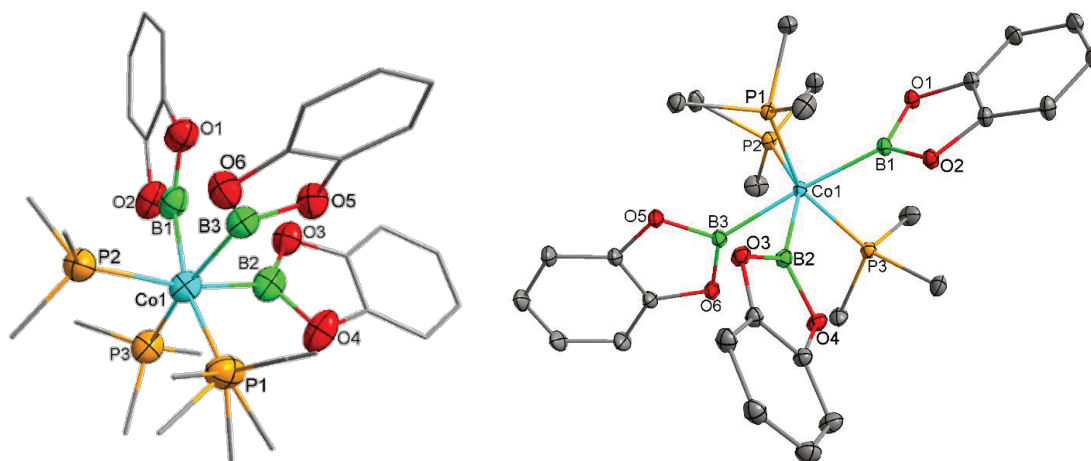
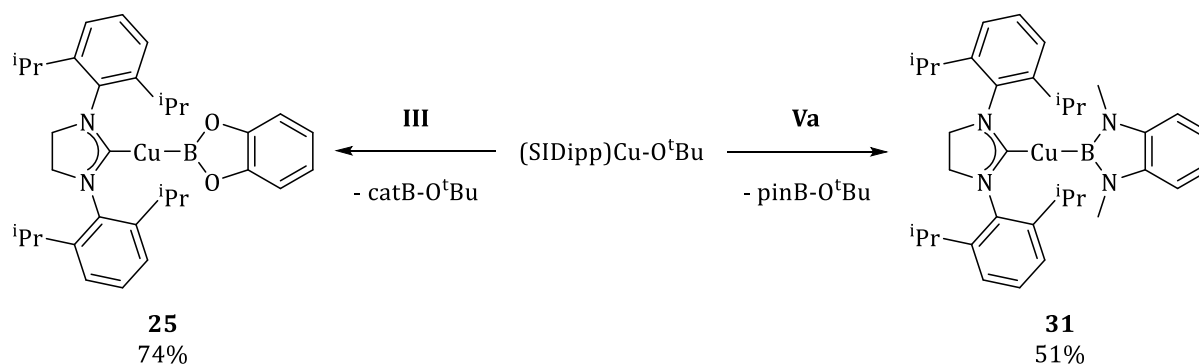


Abbildung 7-11: Isomere *fac*-**20** und *mer*-**20** von  $[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  (**20**).

Dass *mer*-**20** erhalten wird, steht im Widerspruch zu den bisherigen theoretischen Überlegungen. Borylliganden wird ein starker *trans*-Einfluss zugesprochen, was gegen die Bildung eines Komplexes mit zwei *trans*-ständigen Borylliganden spricht.<sup>[46–49]</sup> In der Festkörperstruktur von *mer*-**20** wird ein sehr kleiner Bor-Cobalt-Bor-Winkel von  $65.804(8)^\circ$  beobachtet. Dieser sehr kleine Winkel veranlasste die genauere Untersuchung der Bindungsverhältnisse von *mer*-**20** mithilfe von Elektronendichtemessung durch Röntgenbeugung und DFT-Rechnungen. Beide Untersuchungen lieferten das gleiche Ergebnis: einer Bor-Bor-Bindung im Sinne der AIM-Methode zwischen den Boratomen B2 und B3. Die Auswertungen der Elektronendichte – erhalten sowohl durch Röntgenbeugung als auch durch DFT-Rechnungen – ergeben für die Elektronendichte  $\rho = 0.49$  (Röntgenbeugung) beziehungsweise  $\rho = 0.52$  (DFT) und den Laplacien  $\nabla^2(\rho) = 0.12$  (Röntgenbeugung) beziehungsweise  $\nabla^2(\rho) = 0.10$  (DFT). Für eine Elektronendichte von  $\rho > 0.1$  wird von einer kovalenten Bindung, für einen Laplacien von  $\nabla^2(\rho) \approx 0.10$  wird von einer ionischen Bindung gesprochen.<sup>[157–160]</sup> Eine endgültige Antwort, welche Art von Wechselwirkung zwischen den beiden Borylliganden und dem Cobaltatom vorliegt, kann so jedoch noch nicht gegeben werden. Sowohl durch *in situ* NMR-Spektroskopie als auch mittels DFT-Rechnungen wurde die Gibbs-Energie für die Bildung von **20** ausgehend von **VII** und **III** bestimmt. In beiden Fällen wird ein Wert nahe Null erhalten. Dies spricht dafür, dass es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Darüber hinaus ergaben DFT-Rechnungen für die Isomere *fac*-**20** und *mer*-**20** sehr ähnliche Werte von  $\Delta G$ , die Umwandlung beider Isomere ineinander ist damit praktisch thermoneutral.

Zentraler Bestandteil der Synthese neuer Diborane(4) über die Kupfer(I)-vermittelte Bor-Bor-Bindungsknüpfung ist die *in situ* Erzeugung eines nukleophilen NHC-Kupfer(I)-Borylkomplexes mithilfe einer  $\sigma$ -Bindungsmetathese. Die Synthese und das Verständnis der Festkörperstrukturen von Kupfer(I)-Borylkomplexen ist Bestandteil des vierten Themenkomplexes dieser Arbeit.

Über eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese zwischen [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**) beziehungsweise pinB-Bdmab (**Va**) können die neuen Kupfer(I)-borylkomplexe [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) und [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**) erhalten werden (Schema 7-6). Außerdem war es möglich, von **25** und **31** für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle zu gewinnen (Abbildung 7-12).



Schema 7-6: Synthese von [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) und [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**).

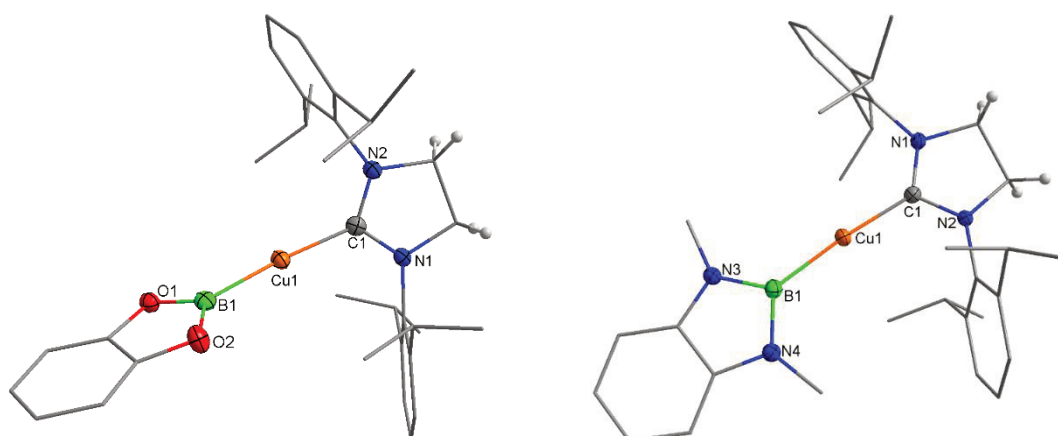


Abbildung 7-12: [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) und [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**).

Weiterführende Untersuchungen zeigen, dass durch Zugabe einer Lewis-Säure zu [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) beziehungsweise [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**)  $\mu$ -borylverbrückte Komplexe mit einem  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-B(ER)}_2)^+$ -Kation (**[26]<sup>+</sup>** und **[32]<sup>+</sup>**) erhalten werden können. Hierbei wird von zwei Äquivalenten des linearen Komplexes formal ein Äquivalent Borylligand von der Lewis-Säure abstrahiert. Das Strukturmotiv des  $\mu$ -Bcat-verbrückten Dikupfer(I)-Komplexes wurde vor wenigen Jahren von SADIGHI *et al.* im Komplex  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2(\mu\text{-Bcat})[\text{BF}_4]$ <sup>[168]</sup> beschrieben, dieser Komplex kann auch durch Umsetzung von **25** mit  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  erhalten werden. Es können außerdem durch Reaktion mit den Lewis-Säuren  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und Triphenylboran und **25** drei  $\mu$ -Bcat Komplexe – **[26]**[Bcat<sub>2</sub>], **[26]**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und **[26]**[catB-BPh<sub>3</sub>] – und durch Reaktion mit **31** drei  $\mu$ -Bdmab Komplexe – **[32]**[Bcat<sub>2</sub>], **[32]**[BF<sub>4</sub>] und **[32]**[dmabB-BPh<sub>3</sub>] – synthetisiert und umfassend charakterisiert werden (Abbildung 7-13). Die erhaltenen, teilweise komplizierten NMR-Daten weisen

darauf hin, dass die  $\mu$ -borylverbrückten Komplexe in Lösung teilweise in den linearen und weitere – teilweise nicht identifizierbare – Spezies dissoziieren beziehungsweise zerfallen.

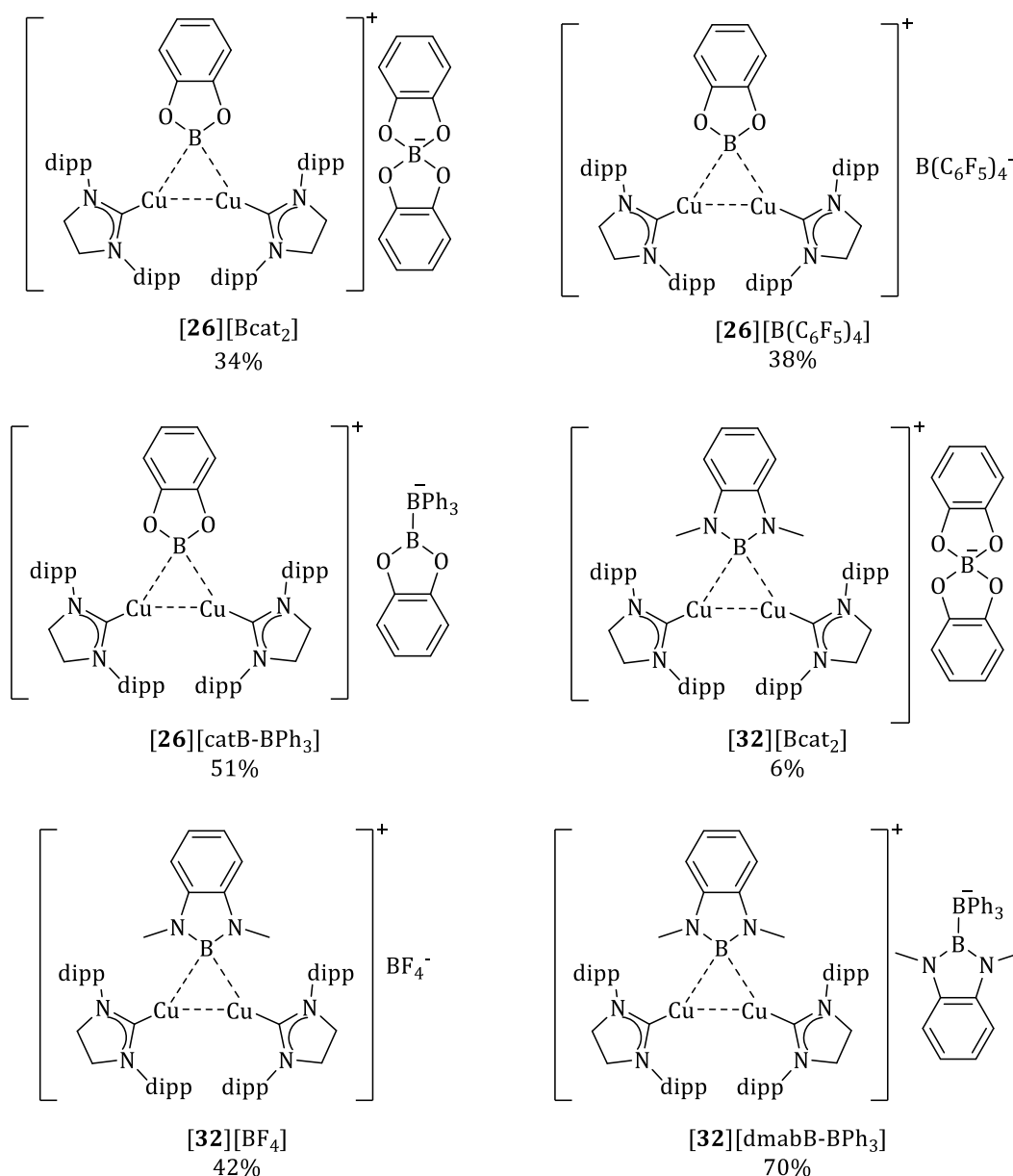


Abbildung 7-13: Erhaltene Derivate von  $[26]^+$  und  $[32]^+$ .

Für  $[26][Bcat_2]$ ,  $[26][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[26][catB-BPh_3]$ ,  $[32][Bcat_2]$  und  $[32][dmabB-BPh_3]$  konnten Festkörperstrukturen erhalten werden. Alle zeigen einen kurzen Kupfer-Kupfer-Abstand, der unterhalb des Abstandes in elementarem Kupfer liegt.<sup>[3]</sup> Eine CCDC-Datenbanksuche zeigt, dass die gefundenen Werte im unteren Drittel der bisher berichteten Kupfer-Kupfer-Abstände für verbrückte Kupfer(I)-Kupfer(I)-Komplexe zu finden sind.<sup>[193]</sup> Es kann wie für bis- $\mu$ -borylverbrückte Kupfer(I)-Komplexe<sup>[124,137,168]</sup> von einer Mehrzentrenbindung zwischen den beiden Kupferionen und dem Boratom ausgegangen werden.

Neben den  $\mu$ -borylverbrückten Komplexen konnten auch zwei  $\mu$ -hydridoverbrückte Komplexe –  $[27][\text{Bcat}_2]$  und  $[27][\text{BF}_4]$  – röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Tatsächlich wird  $[26][\text{Bcat}_2]$  hauptsächlich als co-Kristallisat  $[26_x 27_y][\text{Bcat}_2]$  erhalten.  $[27][\text{BF}_4]$  entsteht dagegen vermutlich als Zerfallsprodukt von  $[32][\text{BF}_4]$ .

Die Ergebnisse dieser in vier Themenbereiche aufgeteilten Arbeit können in den folgenden fünf Punkten zusammengefasst werden:

- Die Deprotonierung von pinB-Bdab (**V**) und cat\*B-Bdab (**IX**) ist deutlich komplizierter, als ein allgemeines Reaktionsschema vermuten lässt. Dennoch ist es möglich, beide Diborane(4) gezielt einfach zu deprotonieren. PinB-Bdab (**V**) konnte tatsächlich auch zweifach deprotoniert werden. Die Kristallisation von zwei weiteren – formal eineinhalbfach deprotoniertes  $[1\cdot 2]^{3-}$  und zweifach deprotoniertes pinB(<sup>t</sup>Bu)-Bdab  $[8]^{3-}$  – zeigt, dass die Verwendung von *tert*-Butyllithium zu komplizierten Verbindungsgemischen führt.
- Da die *N*-Funktionalisierung von pinB-Bdab (**V**) somit nicht über eine Reaktionsfolge von Deprotonierung und anschließender Umsetzung mit einem Elektrophil einfach möglich ist, muss ein anderer Weg gefunden werden, unsymmetrische Diborane zu synthetisieren. Dies gelang über eine Kupfer(I)-vermittelte Bor-Bor-Bindungsknüpfung. Hiermit ist erstmals der Zugang zu unsymmetrischen Tetraalkoxydiboranen(4) (**12a,12b**) und unsymmetrischen catecholbasierten Dialkoxydiaminodiboranen(4) (**14a** und **14b**) möglich.
- Ausgehend von diesen neuen unsymmetrischen Diboranen(4) können neue, bisher nicht zugängliche Übergangsmetallkomplexe synthetisiert werden. Durch die Kombination von elektronenarmen und elektronenreichen Boryleinheiten in den unsymmetrischen Diboranen(4) kann ihre Reaktivität gesteuert werden. Anhand der erhaltenen bis-Borylkomplexe (**15a,d-h**, **17b** und **18**) können außerdem koordinationschemische Eigenschaften von einzelnen Borylliganden erstmals direkt miteinander verglichen werden.
- Außerdem zeigt die Isolation und Charakterisierung von *fac*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (*fac*-**20**) und *mer*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (*mer*-**20**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper, dass es wert ist, auch auf literaturbekannte Verbindungen einen erneuten Blick zu werfen.
- Zuletzt konnten mit  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bcat}]$  (**25**) und  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}-\text{Bdmab}]$  (**31**) neue lineare NHC-stabilisierte Kupfer(I)-Komplexe synthetisiert werden. Die Umsetzung dieser linearen Komplexe mit Lewis-Säuren ermöglichte einen Einblick in die Strukturchemie von kationischen  $\mu$ -borylverbrückten Komplexen der Art  $[(\text{SIDipp})\text{Cu}]_2[\mu-\text{B}(\text{ER})_2]^+$  ( $[26]^+$  und  $[32]^+$ ). Es konnte gezeigt werden, dass diese  $\mu$ -Bcat und  $\mu$ -Bdmab Komplexe in Lösung im Gleichgewicht mit den jeweiligen linearen Komplexen und anderen Spezies vorliegen, wobei dieses vor allem für  $[26][\text{Bcat}_2]$  auf der Seite des linearen Komplexes **25** liegt.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1. Allgemeine Bemerkungen

Wasserfreie Lösungsmittel wurden SPS-Anlagen der Firma *MBRAUN* (Typ *MB SPS-800*) entnommen, gegebenenfalls mittels *freeze-pump-thaw* Methode entgast und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Reaktionen an Luft wurden in technischen Lösungsmitteln gegebenenfalls nach Destillation oder HPLC-Grad Lösungsmitteln durchgeführt. Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne Aufbereitung verwandt, Reagenzien für den Gebrauch unter inerter Atmosphäre in ausgeheizte Glasgeräte überführt oder im verwandten Glasgerät ausgeheizt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: pinB-Bdab<sup>[35]</sup>, pinB-BdRab<sup>[35,36]</sup>, cat\*B-Bdab<sup>[194]</sup>, [K(18-K-6)][O<sup>t</sup>Bu]<sup>[102]</sup>, [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu]<sup>[115–117]</sup>, pinB-B(R)En<sup>[195]</sup>, PhEnB-Br<sup>[118,119]</sup>, MesEnB-Br<sup>[118,119]</sup>, MeEnB-Br<sup>[118]</sup>, dmabB-Br<sup>[118,196]</sup>, neopB-Cl<sup>[121,122]</sup>, catB-Cl<sup>[120]</sup>, [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Me)]<sup>[152]</sup>, [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu]<sup>[189–191]</sup>, [(SIDipp)Cu-OTf]<sup>[189]</sup>, [nBu<sub>4</sub>N][Bcat<sub>2</sub>]<sup>[197]</sup>.

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Manipulationen unter Verwendung der Schlenk-Technik unter nachgereinigtem Stickstoff oder in einer mit gereinigtem Stickstoff gefüllten Glovebox (*MBRAUN UNIlab*) bei Wasser- und Sauerstoffkonzentrationen von unter einem ppm durchgeführt.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Fertigplatten vom Typ *Polygram®SIL G/UV<sub>254</sub>* (*Machery-Nagel*) angefertigt. Um Substanzen auf der Platte sichtbar zu machen, wurden diese mit Färbereagenzien auf zimtaldehydbasis behandelt. Alternativ diente zur Detektion eine UV-Lampe (254 nm). Säulenchromatographische Aufreinigungen wurden über Kieselgel des Typs 0.035–0.070 nm, 60 Å (*Acros Organics*) durchgeführt.

Gekoppelte Gaschromatographie/Massenpektrometrie (GC/MS) wurde mit einem Gerät des Typs *Shimadzu GCMS-QP2010SE* im positiven EI-Modus (70 eV, 60–700 oder 60–1000 *m/z*) durchgeführt (Injektionstemperatur: 250 °C; Splitverhältnis: 100:1; Interface-Temperatur: 280 °C; Säule: *ZB-5MS GUARDIAN*, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm Dicke; Helium-Trärgas (1.5 mL/min); Temperaturprogramm: 50 °C für 3 min, Heizrate 12 °C/min, Endtemperatur 300 °C für 8 min oder 40 °C für 6 min, Heizrate 12 °C/min, Endtemperatur 300 °C für 38 min). Hochaufgelöste GC/MS-Messungen wurden in der zentralen Abteilung für Massenspektrometrie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig von Herrn Dr. BEUERLE durchgeführt. Als Gaschromatograph dient ein *Agilent 6890* Gerät (Injektionstemperatur: 250 °C; Splitverhältnis: 10:1; Interface-Temperatur: 270 °C; Temperaturprogramm: 50 °C für 3 min, Heizrate 10 °C/min, Endtemperatur 310 °C für 3 min) mit einer Säule des Typs *Phenomenex ZB5-MS* (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm Dicke; Helium-Trärgas (1.0 mL/min)). Daran gekoppelt ist ein *AccuTOF GC JMS-T100GC (JOEL)* im positiven EI-Modus (70 eV, 41–700 *m/z*).

NMR-Spektren wurden in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Spektren wurden auf Geräten Avance II 300, Avance III HD 300, Avance III 400, Avance III 500, Avance III HD 500 oder Avance 600 der Firma *Bruker* in der Serviceabteilung der Technischen Universität Braunschweig Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig aufgenommen. Messungen an den 400-, 500- und 600 MHz-Geräten wurden von Frau Dr. IBROM, Frau HOLBA SCHULZ, Frau KRAFFT oder Frau FISCHER durchgeführt. Luft- und wasserempfindliche Proben wurden in Schraubdeckel-NMR-Rohren oder in abgeschmolzenen NMR-Rohren der Firma *Wilmad* vermessen.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf die (Restprotonen-)Signale der verwandten deuterierten Lösungsmittel (*Eurisotop*, 99,5% deuteriert) kalibriert.<sup>[198]</sup>  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR chemische Verschiebungen sind relativ zu  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  beziehungsweise  $\text{CCl}_3\text{F}$  als pseudoexterne Standards angegeben,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden auf pseudoexterne 85%ige Phosphorsäure referenziert.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  Messungen wurden unter  $^1\text{H}$  Breitbandentkopplung aufgenommen. Die Multiplizitäten sind als s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept. (Septett), dd (Dubletts von Dubletts), dt (Dubletts von Triplets), qd (Quartett von Dubletts) und m (Multipllett) gekennzeichnet. Für verbreiterte Signale wird die Halbhöhenbreite ( $\Delta w_{1/2}$ ) angegeben, gegebenenfalls sind solche Signale mit br gezeichnet. Satellitenpeaks werden mit sat, virtuelle Multiplizitäten mit virt. gekennzeichnet. 2D-NMR-Techniken (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) wurden zur eindeutigen Zuordnung von Signalen verwandt. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde das Programm *Topspin* der Firma *Bruker* genutzt. Falls nötig, wurden  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren mit einer „Lorenz type window function“ (LB = 5-30 Hz) prozessiert. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle NMR-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

Elementaranalysen wurden von Frau SCHLÖSSER am Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig mit einem *Elementar vario MICRO* durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden in stickstoffgefüllten, abgeschmolzenen Glaskapillaren mit einem *Büchi 535* bestimmt und sind nicht korrigiert.

UV/Vis-Spektren wurden mit einem *Varian Cary 50 Scan* Spektrophotometer in Quarz-Küvetten des Typs QS 10,00 (Schichtdicke 10 mm) der Firma *Hellma* aufgenommen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen<sup>[199]</sup> wurden an den Geräten des Typs *Xcalibur Eos* (Graphit-monochromatisierte  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung), *Nova Atlas* (Spiegel-fokussierte  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) der Firma *Oxford Diffraction* oder des Typs *XtaLAB Synergy S* (Spiegel-fokussierte  $\text{MoK}_\alpha$ - oder  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) der Firma *Rigaku Oxford Diffraction* durchgeführt. Die erhaltenen Kristalle wurden, wenn nicht anders erwähnt, in einer stickstoffgefüllten Glovebox in inertes Perfluoretheröl überführt und anschließend außerhalb der Glovebox mit einem menschliches Haar oder MiTeGen loop aufgenommen und in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometer gesetzt. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software CysAlisPro indexiert, integriert und korrigiert. Die Strukturen wurden mit SIR-92, SHELXT oder SHELXS gelöst. Mit SHELXL wurden sofern nicht anders erwähnt alle nicht-Wasserstoffatome frei und

anisotrop mithilfe der „full-matrix least squares“ Methode gegen  $F^2$  verfeinert. Für die Röntgenstrukturanalyse wurden die Programme WinGX, JANA2006, OLEX<sup>2</sup>, PLATON und DSR genutzt, Mercury und Diamond wurden für die Anfertigung der Abbildungen verwandt. Wenn nicht anders erwähnt sind Ellipsoide auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt. Zur Vereinfachung sind Wasserstoffatome nur in Ausnahmefällen, Lösungsmittel nur teilweise dargestellt, in manchen Fällen sind Kohlenstoffatome im „wireframe“-Stil abgebildet. Atomlabel wurden gegebenenfalls zur Vereinfachung der Lesbarkeit vereinheitlicht. Für koordinierende Lösungsmittelmoleküle wurden gegebenenfalls nur die Donoratome abgebildet.



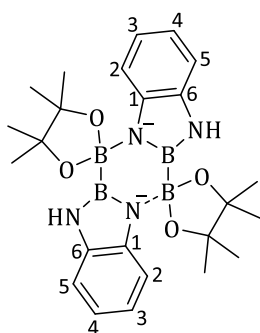
## 8.2. Synthese und N-Funktionalisierung unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen

### 8.2.1. Versuche zur Deprotonierung von pinB-Bdab (V) und cat\*B-Bdab (XI)



Eine Lösung von pinB-Bdab (**V**, 300 mg, 1.2 mmol, 1 Äq.) in THF (ca. 6 mL) wird mit *tert*-Butyllithium (0.62 mL, 1.77 M in *n*-Pentan, 1.2 mmol, 1 Äq.) versetzt. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung zunächst gelb, nach Vermischen entfärbt sie sich wieder. Nach 1.5 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das Gemisch mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet. Nach einer Nacht bei -40 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der entstandene schmutzig-weiße Feststoff wird mit *n*-Pentan (3x3 mL) gewaschen und im HV getrocknet.  $\{[Li(thf)][1]\}_2$  wird als farbloser kristalliner Feststoff (235 mg, 365 µmol, 30%) gewonnen.

In der Festkörperstruktur wird  $\{[Li(thf)_{2.5}][1]\}_2$  beobachtet, durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF teilweise entfernt und  $\{[Li(thf)][1]\}_2$  erhalten.



**$^1H$ -NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 1.02 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.75-1.78 (4 H, m, THF), 3.60-3.62 (4 H, m, THF), 6.34 (1 H, dt, *J* = 1.2, 7.3 Hz, C(4)H), 6.37 (1 H, br. s, NH), 6.47 (1 H, dt, *J* = 1.2, 7.5 Hz, C(3)H), 6.67 (1 H, dd, *J* = 1.1, 7.4 Hz, C(5)H), 7.73 (1 H, d, *J* = 7.7 Hz, C(2)H) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (151 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 25.3 (THF), 26.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 67.2 (THF), 68.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 108.6 (C(5)), 113.6 (C(2)), 114.1 (C(4)), 116.5 (C(3)), 141.7 (C(1)), 143.5 (C(6)) ppm.

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (128 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 7.7 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 473 Hz, B<sub>pin</sub>), 39.6 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 1131 Hz, B<sub>dab</sub>) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>B<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ( $\{[Li(thf)][1]\}_2$ ): C: 59.65, H: 7.83, N: 8.70; gefunden: C: 59.53, H: 7.77, N: 9.00.

**Smp.:** Zers. > 285 °C.

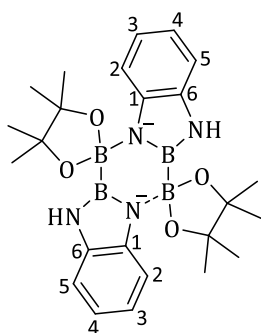
**Kristallstrukturanalyse**  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{2.5}][\mathbf{1}]\}_2$ 

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo3ck</b>
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{24} \text{H}_{34} \text{B}_4 \text{Li}_2 \text{N}_4 \text{O}_4, (\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O})_5$
<b>Molekulargewicht</b>	860.19 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	$a = 11.5646(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.7208(10) \text{ \AA}$ $\beta = 99.697(4)^\circ$ $c = 8.0699(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 4886.1(4) \text{ \AA}^3$
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, $P2_1/n$
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.169 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.623 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	34055 / 9161 ( $R_{\text{int}} = 0.0505$ ) / 7136
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	9161 / 0 / 584
<b><math>R_1</math> (<math>[I &gt; 2\sigma(I)]</math>)</b>	0.0435
<b>w<math>R_2</math> (alle Daten)</b>	0.1135
<b>Restelektronendichte</b>	0.261 und -0.238 e $\text{\AA}^{-3}$
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	99% (67.68°)



In einem 5-mL-Rollrandgläschen wird eine Lösung von pinB-Bdab (**V**, 50 mg, 206  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in THF/TMEDA (ca. 1.5 mL, 1:1) mit *tert*-Butyllithium (116  $\mu\text{L}$ , 1.77 M in *n*-Pentan, 206  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) versetzt. Nach 15 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das Gemisch mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farbloser, kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Pentan (3x2 mL) gewaschen und im HV getrocknet.  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  wird als farbloser kristalliner Feststoff (60 mg, 87  $\mu\text{mol}$ , 42%) gewonnen.

In der Festkörperstruktur wird  $\{[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  beobachtet, durch Trocknen im HV wird THF teilweise entfernt und  $\{[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}(\text{tmeda})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$  erhalten.



**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta = 1.23$  (12 H, br. s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.76-1.78 (2 H, m,  $\frac{1}{2}$  THF), 2.14 (6 H, s,  $\frac{1}{2}$  TMEDA,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.29 (2 H, s,  $\frac{1}{2}$  TMEDA,  $\text{CH}_2$ ), 3.60-3.62 (2 H, m,  $\frac{1}{2}$  THF), 6.33 (1 H, virt. dt,  $J = 1.2, 7.3$  Hz, C(4)H), 6.37 (1 H, br. s, NH), 6.47 (1 H, virt. dt,  $J = 1.3, 7.5$  Hz, C(3)H), 6.66 (1 H, virt. dd,  $J = 1.3, 7.4$  Hz, C(5)H), 7.74 (1 H, virt. d,  $J = 7.7$  Hz, C(2)H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta = 26.4$  (THF), 26.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.2 (TMEDA,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 58.9 (TMEDA,  $\text{CH}_2$ ), 68.2 (THF), 77.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 108.6 (C(5)), 113.6 (C(2)), 114.1 (C(4)), 116.5 (C(3)), 141.8 (C(1)), 143.5 (C(6)) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (96 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta = 8.7$  (s,  $\Delta w_{\frac{1}{2}} = 438$  Hz,  $\text{B}_{\text{pin}}$ ), 41.3 (s,  $\Delta w_{\frac{1}{2}} = 1114$  Hz,  $\text{B}_{\text{dab}}$ ) ppm.

**EA** berechnet für  $C_{34}H_{58}B_4Li_2N_6O_5$  ( $\{[Li(thf)_{0.5}(tmeda)_{0.5}][1]\}_2$ ): C:59.36, H: 8.50, N: 12.22; berechnet für  $C_{38}H_{66}B_4Li_2N_6O_6$ : ( $\{[Li(thf)(tmeda)_{0.5}][1]\}_2$ ): C: 60.05, H: 8.75, N: 11.06; gefunden: C: 59.74, H: 8.68, N: 11.10.

**Smp.:** Zers. > 210 °C.

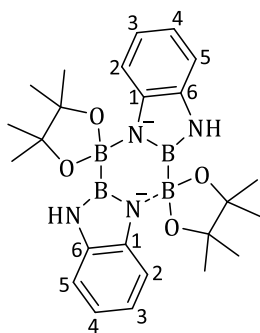
### Kristallstrukturanalyse $\{[Li(thf)(tmeda)_{0.5}][1]\}_2$

Bezeichnung	wo6ck	
Summenformel	$C_{24}H_{34}B_4Li_2N_6O_4, (C_4H_8O)_2, (C_6H_{16}N_2)$	
Molekulargewicht	760.08 g/mol	
Zellkonstanten	$a = 12.5438(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.8952(6) \text{ \AA}$	$\beta = 106.128(3)^\circ$
	$c = 17.7349(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 4251.8(2) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Dichte (berechnet), Z	1.187 g/cm <sup>3</sup> , 4	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.611 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	68449 / 8841 ( $R_{int} = 0.0735$ ) / 6865	
Daten/Restraints/Parameter	8841 / 0 / 525	
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]$ )	0.0490	
$wR_2$ (alle Daten)	0.1366	
Restelektronendichte	0.343 und -0.291 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (67.68°)	

### $[Na(thf)_{0.5}][pinB-Bdab]$ ( $\{[Na(thf)_{0.5}][1]\}_2$ )

In einem 5-mL-Rollrandgläschen wird zu einer Lösung von pinB-Bdab (**V**, 50 mg, 206  $\mu$ mol, 1 Äq.) in THF (ca. 1 mL) eine Lösung von NaHMDS (37.6 mg, 206  $\mu$ mol, 1 Äq.) in THF (ca. 1 mL) gegeben. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird die Lösung mit *n*-Pentan (ca. 1 mL) überschichtet. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farbloser, kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Pentan (3x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet.  $\{[Na(thf)_{0.5}][1]\}_2$  wird als farbloser kristalliner Feststoff (25 mg, 41  $\mu$ mol, 20%) erhalten.

In der Festkörperstruktur wird ( $\{[Na(thf)_{1.25}][1]\}_2$ )<sub>2</sub> beobachtet, durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF teilweise entfernt und  $\{[Na(thf)_{0.5}][1]\}_2$  erhalten.



**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 1.18 (6 H, br. s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (6 H, br. s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.74-1.79 (2 H, m,  $\frac{1}{2}$  THF), 3.58-3.63 (2 H, m,  $\frac{1}{2}$  THF), 6.23 (1 H, br. s, NH), 6.41-6.46 (1 H, virt. br. t,  $J$  = 7.0 Hz, C(4)H), 6.52-6.56 (1 H, virt. br. dt,  $J$  = 1.3, 7.5 Hz, C(3)H), 6.75-6.77 (1 H, virt. br. d,  $J$  = 7.2 Hz, C(5)H), 7.82-7.85 (1 H, virt. br. d,  $J$  = 7.7 Hz, C(2)H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 26.3 (THF), 27.2 (s, 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.6 (s, 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.2 (THF), 77.1 (br. s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 108.9 (C(5)), 113.7 (C(2)), 114.9 (C(4)), 116.8 (C(3)), 142.0 (C(1)), 142.7 (C(6)) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (96 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 7.7 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 418 Hz, B<sub>pin</sub>), 39.8 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 1232 Hz, B<sub>dab</sub>) ppm.

**Smp.:** Zers. > 285 °C.

**EA** berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{B}_4\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_5$  ( $\{[\text{Na}(\text{thf})_{0.5}][\mathbf{1}]\}_2$ ): C: 55.69, H: 7.01, N: 9.28; gefunden: C: 55.63, H: 7.30, N: 9.34.

#### Kristallstrukturanalyse ( $\{[\text{Na}(\text{thf})_{1.25}][\mathbf{1}]\}_2$ )

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo2ck</b>	
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{66.91}\text{H}_{105.82}\text{B}_8\text{N}_8\text{Na}_4\text{O}_{12.73}$	
<b>Molekulargewicht</b>	1404.41 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	$a = 16.6556(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.6556(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 27.4355(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
	$V = 6591.19(17) \text{ \AA}^3$	
<b>Raumgruppe</b>	trigonal, $P322_1$	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.061 g/cm <sup>3</sup> , 3	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.740 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	59566 / 9108 ( $R_{\text{int}} = 0.0426$ ) / 8695	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	9108 / 60 / 535	
<b><math>R_1</math> (<math>[I &gt; 2\sigma(I)]</math>)</b>	0.0535	
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0.1469	
<b>Restelektronendichte</b>	0.293 und -0.304 e $\text{\AA}^{-3}$	
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (67.68°)	

Isolation eines Gemisches aus  $[\text{Li}(\text{thf})_2][\text{pinB-Bdab}] \cdot [\text{Li}_2(\text{thf})_3][\text{pinB-Bdab}]$  ( $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]\}_2$ ) und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\text{pinB}^t\text{Bu-Bdab}]$  ( $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\}_2$ )

In einem 5-mL-Rollrandgläschen wird eine Lösung von pinB-Bdab (**V**, 50 mg, 206  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in THF (1.5 mL) mit *tert*-Butyllithium (232  $\mu\text{L}$ , 1.77 M in *n*-Pentan, 412  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) versetzt. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung zunächst gelb, nach Vermischen entfärbt sie sich wieder. Nach 15 min bei Raumtemperatur wird das Gemisch mit *n*-Pentan (2 mL) überschichtet. Über Nacht bei -40 °C schei-

det sich ein farbloser, kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Pentan (3x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Es wird ein farbloser kristalliner Feststoff (50 mg, Produktgemisch) erhalten.

Die NMR-Daten zeigen ein Produktgemisch. Dabei können die Verbindungen  $[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]$  und  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]$  identifiziert werden. Angegeben sind nur die Signale von Verbindung  $[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]$ . Im Festkörper wird für beide Verbindungen co-kristallisiertes THF beobachtet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches werden insgesamt 4.5 Äquivalente THF beobachtet.

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 0.68 (9 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.02 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.75-1.78 (m, 4.5 THF), 3.60-3.62 (m, 4.5 THF), 6.55 (2 H, br. s, 3-CH<sub>Ar</sub>), 6.76 (2 H, br. s, 2-CH<sub>Ar</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 22.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.4 (THF), 27.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.2 (THF), 77.5 (br. s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 109.8 (3-CH<sub>Ar</sub>), 117.4 (2-CH<sub>Ar</sub>), 139.4 (1-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 8.9 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 447 Hz, B<sub>pin</sub>), 39.0 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 947 Hz, B<sub>dab</sub>) ppm.

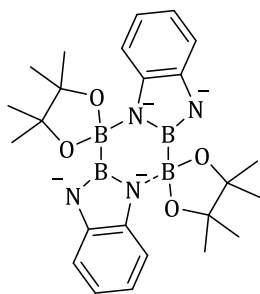
#### Kristallstrukturanalyse $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_5][\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}]\}_2$ (wo4ck) und $\{[\text{Li}_3(\text{thf})_3][\mathbf{8}]\}_2\cdot(\text{THF})_{1.808}$ (wo8ck)

Bezeichnung	wo4ck	wo8ck
<b>Summenformel</b>	C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> B <sub>8</sub> Li <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>10</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> B <sub>4</sub> Li <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>6</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>1.808</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	1732.24 g/mol	1202.63 g/mol
<b>a</b>	27.2197(8) Å	22.5108(4) Å
<b>b</b>	12.9528(5) Å	12.8635(2) Å
<b>c</b>	33.200(1) Å	7.2387(5) Å
<b><math>\alpha</math></b>	90°	90°
<b><math>\beta</math></b>	103.948(3)°	111.665(2)°
<b><math>\gamma</math></b>	90°	90°
<b>Volumen</b>	11360.3(7) Å <sup>3</sup>	V = 7330.3(2) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, C2/c	monoklin, I2/a
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.013 g/cm <sup>3</sup> , 4	1.088 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b><math>\mu</math>, Wellenlänge</b>	0.536 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	0.558 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	100(2) K
<b>Reflexe gem.</b>	52148	84735
<b>Reflexe unab.</b>	10115	7627
<b>Reflexe beob.</b>	8512	6880
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0467	0.0492
<b>Daten</b>	10115	7627
<b>Restraints</b>	0	20
<b>Parameter</b>	654	481
<b>R<sub>1</sub> (<math> I  &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0.0578	0.0545
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1602	0.1679
<b>Restelektronendichte</b>	0.377 und -0.415 eÅ <sup>-3</sup>	0.448 und -0.360 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (67.00°)	100% (67.68°)



Zu einer Suspension von LTMP (200 mg, 1.4 mmol, 3.5 Äq.) in THF/Et<sub>2</sub>O (1:1, 2 mL) wird eine Lösung von pinB-Bdab (**V**, 100 mg, 0.4 mmol, 1 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (2 mL) gegeben. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farbloser, kristalliner Feststoff aus der hellbraunen Lösung ab. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der kristalline Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im HV wird {[Li<sub>2</sub>(thf)(LTMP)][2]}<sub>2</sub> als farbloser kristalliner Feststoff (69 mg, 73 µmol, 18%) erhalten.

Im Festkörper wird {[Li<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>(LTMP)][2]}<sub>2</sub> beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF teilweise entfernt, es wird {[Li<sub>2</sub>(thf)(LTMP)][2]}<sub>2</sub> erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 1.29 (12+4 H, br. s, LTMP-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LTMP-*m*-CH<sub>2</sub>), 1.33 (12 H, s, pin-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 (2 H, br. s, LTMP-*p*-CH<sub>2</sub>), 1.76-1.78 (4H, m, THF), 3.60-3.62 (4 H, m, THF), 6.38-6.39 (2 H, m, 3-CH<sub>Ar</sub>), 7.01- 7.00 (2 H, m, 2-CH<sub>Ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 21.0 (LTMP-*p*-CH<sub>2</sub>), 25.7, pin-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.4 (THF), 35.9 (LTMP-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.9 (LTMP-*m*-CH<sub>2</sub>), 52.7 (LTMP-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 67.8 (THF), 83.5 (pin-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 112.9 (2-CH<sub>Ar</sub>), 114.0 (3-CH<sub>Ar</sub>), 156.2 (1-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 10.1 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 315 Hz, B<sub>pin</sub>), 32.5 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 894 Hz, B<sub>dab</sub>) ppm.

**Smp.:** Zers. > 135.6 °C.

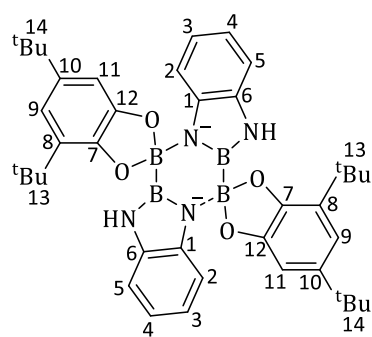
**EA** berechnet für C<sub>50</sub>H<sub>84</sub>B<sub>4</sub>Li<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> ([{Li<sub>2</sub>(thf)(LTMP)][2]}<sub>2</sub>): C: 63.21, H: 8.91, N: 8.85; gefunden: C: 62.150, H: 9.08, N: 8.72. Wiederholte Elementaranalysen zeigen reproduzierbar zu niedrige Kohlenstoffwerte.

**Kristallstrukturanalyse**  $\{[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{LTMP})][\mathbf{2}]\}_2$ 

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo3wo</b>
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{24} \text{H}_{32} \text{B}_4 \text{Li}_6 \text{N}_4 \text{O}_4, (\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{Li} \text{N})_2, (\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O})_4$
<b>Molekulargewicht</b>	1094.31 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	$a = 19.3963(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.7860(8) \text{ \AA}$ $\beta = 101.073(6)^\circ$ $c = 22.9634(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 7337.4(7) \text{ \AA}^3$
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, $C2/c$
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	0.991 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.488 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	61863 / 7623 ( $R_{\text{int}} = 0.0827$ ) / 5796
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	7623 / 4 / 402
<b><math>R_1</math> (<math> I  &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0.0523
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1497
<b>Restelektronendichte</b>	0.548 und -0.289 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (67.68°)



Cat\*B-Bdab (**IX**, 150 mg, 431  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und LTMP (64 mg, 434  $\mu\text{mol}$ , 1.01 Äq.) werden in THF (4 mL) gelöst. Nach einer Nacht bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit *n*-Pentan (6 mL) überschichtet. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farbloser, kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abgenommen, der Feststoff mit *n*-Pentan (3x2 mL) gewaschen und im HV getrocknet.  $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$  wird als farbloser, kristalliner Feststoff (89 mg, 90  $\mu\text{mol}$ , 21%) erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 1.30 (9 H, s, C(14)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.36 (9 H, s, C(13)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.74-1.79 (m, 2 THF), 3.58-3.63 (m, 2 THF), 6.31 (1 H, virt. dt,  $J$  = 1.5, 7.4 Hz, C(3)H), 6.39 (1 H, virt. dt,  $J$  = 1.2, 7.3 Hz, C(4)H), 6.50 (1 H, virt. d,  $J$  = 2.0 Hz, C(11)H), 6.58 (1 H, virt. d,  $J$  = 2.2 Hz, C(9)H), 6.70 (1 H, virt. br. dd,  $J$  = 1.2, 7.3 Hz, C(2)H), 6.74 (1 H, virt. br. d,  $J$  = 7.8 MHz, C(5)H), 7.00 (1 H, br. s, NH) ppm.

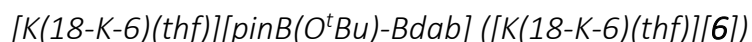
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 26.4 (THF), 30.2 (C(13)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.7 (C(14)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (C(13)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (C(14)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.2 (THF), 104.4 (C(9)), 109.0 (C(2)), 111.6 (C(11)), 114.8 (C(5)), 115.9 (C(4)), 116.7 (C(3)), 129.4 (C(8)), 136.8 (C(10)), 141.7 (C(6)), 142.7 (C(1)), 151.8 (C(7)), 153.7 (C(12)) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 12.0 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 749 Hz, B<sub>cat\*</sub>), 32.4 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 1440 Hz, B<sub>dab</sub>) ppm.  
**Smp.:** Zers. > 125 °C.

**EA** berechnet für C<sub>64</sub>H<sub>98</sub>B<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ( $\{[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{3}]\}_2$ ): C: 67.39, H: 8.66, N: 4.91; gefunden: C: 67.28, H: 8.63, N: 5.21.

**Kristallstrukturanalyse**

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo8wo1</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> B <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>6</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	1140.58 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	a = 13.6713(2) Å      α = 90° b = 12.7258(2) Å      β = 100.905(1)° c = 21.9781(6) Å      γ = 90° V = 3754.66(13) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.009 g/cm <sup>3</sup> , 2
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.518 mm <sup>-1</sup> , CuKα
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	122247 / 7837 (R <sub>int</sub> = 0.0703) / 6907
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	7837 / 0 / 415
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0617
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1703
<b>Restelektronendichte</b>	0.445 und -0.384 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (67.68°)



In einem 5-mL-Rollrandgläschen wird eine Lösung von pinB-Bdab (**V**, 50 mg, 206 μmol, 1 Äq.) in THF (2 mL) vorgelegt und mit THF (1 mL) überschichtet. Darüber wird eine Lösung aus [K(18-K-6)][O<sup>t</sup>Bu] (77.5 mg, 206 μmol, 1 Äq.) in THF (2 mL) geschichtet. Dieses Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gelagert, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Pentan (2x2 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Aus dem vereinigten Lösungsmittelgemisch fällt weiterer Feststoff aus, welcher ebenfalls mit *n*-Pentan gewaschen und im HV getrocknet wird. [K(18-K-6)(thf)][**6**] wird als farbloser Feststoff (62 mg, 103 μmol, 50%) gewonnen.

In Lösung wird [K(18-K-6)(thf)][**6**] beobachtet. Durch erneutes Trocknen im HV kann eine Elementaranalyse von [K(18-K-6)][**6**] erhalten werden.

Bei Versuchen zur Kristallisation von [K(18-K-6)][**6**] wurden die Zerfallsprodukte [K(18-K-6)(thf)]<sub>2</sub>[B<sub>8</sub>(dab)<sub>6</sub>] ([K(18-K-6)(thf)]<sub>2</sub>[**7a**]) und [K(18-K-6)(thf)]<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>dab<sub>2</sub>·Bpin<sub>2</sub>] ([K(18-K-6)(thf)]<sub>2</sub>[**7b**]) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 0.94 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (9 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.76-1.79 (4 H, m, THF), 3.62 (24 H, s, 18-K-6), 3.60-3.63 (4 H, m, THF), 6.49-6.50 (2 H, m, 3-CH<sub>Ar</sub>), 6.68-6.69 (2 H, m, 2-CH<sub>Ar</sub>), 6.95 (1 H, br. s, NH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 25.6 (THF), 27.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 67.7 (THF), 68.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 70.5 (18-K-6), 77.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 109.1 (2-CH<sub>Ar</sub>), 116.5 (3-CH<sub>Ar</sub>), 139.7 (1-C<sub>Ar</sub>) ppm.



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 7.3 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 224 Hz,  $B_{\text{pin}}$ ), 39.8 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 756 Hz,  $B_{\text{dab}}$ ) ppm.

EA berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{B}_2\text{KN}_2\text{O}_9$  ([K(18-K-6)][6]): C: 54.20, H: 8.29, N: 4.52; berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{KN}_2\text{O}_{10}$  ([K(18-K-6)(thf)][6]): C: 55.50, H: 8.59, N: 4.05; gefunden: C: 54.43, H: 8.38, N: 4.74.

Smp.: 176 °C.

#### Kristallstrukturanalyse [K(18-K-6)(thf) $_2$ ][7a] (wo7ck) und [K(18-K-6)(thf) $_2$ ][7b] (wo7ck1)

Bezeichnung	wo7ck	wo7ck1
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{B}_8\text{N}_{12}, (\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{K}\text{O}_7)_2, (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_4, \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}\text{O}_4, \text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{K}\text{O}_8, (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_8$
Molekulargewicht	1616.47 g/mol	1501.44 g/mol
a	13.124(2) Å	22.0677(8) Å
b	12.182(2) Å	20.1369(8) Å
c	14.08(1) Å	18.6552(9) Å
$\alpha$	63.318(9)°	90°
$\beta$	82.057(8)°	90°
$\gamma$	74.638(9)°	90°
Volumen	2099.2(4) Å <sup>3</sup>	8289.9(6) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	orthorhombisch $Pccn$
Dichte (berechnet), Z	1.279 g/cm <sup>3</sup> , 1	1.203 g/cm <sup>3</sup> , 4
$\mu$ , Wellenlänge	1.571 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	0.133 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$
Messtemperatur	100(2) K	100(2) K
Reflexe gem.	68291	133212
Reflexe unab.	7950	7304
Reflexe beob.	6017	4983
$R_{\text{int}}$	0.0841	0.0502
Daten	7950	7304
Restraints	55	10
Parameter	588	308
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]$ )	0.0560	0.0750
$wR_2$ (alle Daten)	0.1668	0.2647
Restelektronendichte	0.525 und -0.430 eÅ <sup>-3</sup>	0.551 und -0.258 eÅ <sup>-3</sup>
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (67.68°)	100% ( $\theta$ = 25.00°)

[K(thf) $_{1.5}$ ][pinB(O<sup>t</sup>Bu)-Bdab] ([K(thf) $_{1.5}$ ][6])

In einem 5-mL-Rollrandgläschen wird eine Lösung von pinB-Bdab (**V**, 50 mg, 206  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in THF (1 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von KO<sup>t</sup>Bu (23 mg, 206  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in THF (1 mL) vermischt. Über Nacht bei Raumtemperatur scheiden sich wenige Einkristalle von **V** ab. Die Mutterlauge wird abgenommen, nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur können wenige Einkristalle von [K(thf) $_{1.5}$ ][6] gefunden werden.

**Kristallstrukturanalyse [K(thf)<sub>1.5</sub>][6]**

Bezeichnung	wo1wo
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> K N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>1.5</sub>
Molekulargewicht	464.27 g/mol
Zellkonstanten	a = 11.5005(6) Å      α = 90°
	b = 21.0732(9) Å      β = 114.857(6)°
	c = 11.8580(6) Å      γ = 90°
	V = 2607.6(2) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	monoklin, C2
Dichte (berechnet), Z	1.183 g/cm <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	2.025 mm <sup>-1</sup> , CuKα
Messtemperatur	100(2) K
Reflexe gem./unab./beob.	34751 / 5235 (R <sub>int</sub> = 0.0501) / 5013
Daten/Restraints/Parameter	5235 / 1 / 301
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0357
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0909
Restelektronendichte	0.355 und -0.453 eÅ <sup>-3</sup>
Vollständigkeit (bis θ)	100% (67.684°)

NMR-Versuche

pinB-Bdab (V, 30 mg, 123 μmol, 1 Äq.) wird in THF-*d*<sub>8</sub> (ca. 0.6 mL) vorgelegt, *tert*-Butyllithium (1.9 M in *n*-Pentan, 2x65 μL, 123 mmol, insg. 2 Äq.) wird in zwei Portionen hinzugefügt und es werden NMR-Spektren nach der ersten und nach der zweiten Zugabe aufgenommen.

pinB-Bdab (V, 20 mg, 82 μmol, 1 Äq.) wird in THF-*d*<sub>8</sub> (ca. 0.6 mL) vorgelegt, Lithiumtetramethylpiperidid wird in fünf Portionen (0.5 Äq: 6 mg, 41 μmol, 1 Äq: 12 mg, 82 μmol, insgesamt 4 Äq.) hinzugefügt. Es werden NMR-Spektren nach Zugabe von 0.5 Äq, 1 Äq., 2.5 Äq, 3 Äq und 4 Äq. aufgenommen.

{[Li(thf)<sub>2.5</sub>][1]}<sub>2</sub> (20 mg, 7 mmol, 1 Äq.) wird in THF-*d*<sub>8</sub> (ca. 0.6 mL) vorgelegt, Methyljodid (5x2.2 μL, 3.5 μmol, insg. 2.5 Äq.) wird in fünf Portionen hinzugefügt und es werden NMR-Spektren nach jeder Zugabe aufgenommen.

{[Li<sub>2</sub>(thf)(LTMP)][2]}<sub>2</sub> (20 mg, 42 μmol, 1 Äq.) wird in THF-*d*<sub>8</sub> (ca. 0.6 mL) vorgelegt, Methyljodid wird in sechs Portionen (0.2 Äq: 0.5 μL, 8.4 μmol; 0.3 Äq: 0.7 μL, 12.6 μmol; 0.4 Äq: 1 μL, 16.8 μmol; 0.5 Äq.: 1.5 μL, 25.2 μmol; insgesamt 2 Äq.) hinzugefügt. Es werden NMR-Spektren nach Zugaben von insgesamt 0.2 Äq (0 h, 2 h, 20 h), 0.4 Äq (0 h, 4 h), 0.8 Äq (0 h, 18 h), 1.2 Äq. (0 h, 7 h, 16 h, 3 d), 1.5 Äq. (0 h, 16 h, 22 h) und 2 Äq. (0 h, 7 h) aufgenommen.

$\{[\text{Li}(\text{thf})_{1.5}][\mathbf{3}]\}_2$  (12 mg, 24  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wird in THF- $d_8$  (ca. 0.6 mL) vorgelegt, Methyljodid (1.5  $\mu\text{L}$ , 24  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wird hinzugefügt und es werden NMR-Messungen nach 0 h, 20 h und 3 d Reaktionszeit bei Raumtemperatur aufgenommen. Dieselbe Probe wird im Anschluss auf 50 °C erwärmt, weitere NMR-Spektren werden nach 2 h, 6 h und 16 h aufgenommen, zwischen den Messungen wird auf 50 °C erwärmt.

### 8.2.2. Versuche Synthese von pinB-Bap (5) – Isolation von pinBap (5a), 1,1,2,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub> (5b) und 1,2,1,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub>·HNMe<sub>2</sub> (5c)

#### Methode A – Isolation von pinBap (5a)

Pinakol (108.3 mg, 961  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.), 2-Aminophenol (100 mg, 961  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**I**, 181.6 mg, 961  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in Toluol (2 mL) vorgelegt und für zwei Tage zum Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit heißem *n*-Hexan (2x5 mL) und heißem Toluol (3x5 mL) extrahiert. Das Hexan-Extrakt enthält kein Produkt und wird verworfen. Der nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Toluol-Extrakts erhaltene Feststoff wird aus THF/*n*-Pentan (1 mL, 2 mL) bei -40 °C umkristallisiert. Es konnten wenige Einkristalle von pinBap (**5a**) erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 1.01 (12 H, s, CH<sub>3</sub>), 3.25 (2 H, br. s, NH<sub>2</sub>), 6.39 (1 H, virt. dd,  $J$  = 1.7, 7.8 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 6.64-6.69 (1 H, m, CH<sub>Ar</sub>), 6.81 (1 H, virt. dt,  $J$  = 1.4, 7.7 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 7.38 (1 H, virt. dd,  $J$  = 1.7, 8.0 Hz, CH<sub>Ar</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 22.5 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 76 Hz) ppm.

**Smp.:** 169 °C.

**Kristallstrukturanalyse**

Bezeichnung	wo2wo
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> B N O <sub>3</sub>
Molekulargewicht	235.08 g/mol
Zellkonstanten	a = 7.2061(6) Å      α = 90°
	b = 16.605(2) Å      β = 90°
	c = 10.237(1) Å      γ = 90°
	V = 1224.9(2) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	orthorhombisch, Pna2 <sub>1</sub>
Dichte (berechnet), Z	1.275 g/cm <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.722 mm <sup>-1</sup> , CuKα
Messtemperatur	100(2) K
Reflexe gem./unab./beob.	18333 / 2389 (R <sub>int</sub> = 0.0835) / 2074
Daten/Restraints/Parameter	2389 / 1 / 166
R <sub>1</sub> für [I > 2σ(I)]	0.0372
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0857
Restelektronendichte	0.155 und -0.183 eÅ <sup>-3</sup>
Vollständigkeit (bis θ)	100% (67.68°)

Methode B – Isolation von 1,1,2,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub> (5b)

Pinakol (1.08 g, 9.13 mmol, 1 Äq.) wird in Toluol (14 mL) vorgelegt, 2-Aminophenol (0.99 g, 9.13 mmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**I**, 1.95 mL, 9.13 mmol, 1 Äq.) werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für zwei Tage zum Rückfluss erhitzt. Der sich beim Abkühlen der Lösung abscheidende Feststoff wird abfiltriert und der Filterkuchen im HV getrocknet. Der Feststoff wird aus heißem Toluol umkristallisiert. Es werden 600 mg eines farblosen Feststoffes erhalten, der pinBap (**5a**) und 1,1,2,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub> (**5b**) in einem Verhältnis von 1:1 enthält (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie). Durch erneutes Umkristallisieren aus Toluol können wenige Einkristalle von 1,1,2,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub> (**5b**) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 6.33 (2 H, br. s, NH), 6.70-6.73 (2 H, m, CH<sub>Ar</sub>), 6.91-7.03 (4 H, m, CH<sub>Ar</sub>), 7.34-7.37 (2 H, m, CH<sub>Ar</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 31.1 (s, Δw<sub>1/2</sub> = 295 Hz) ppm.

Methode C – Isolation von 1,2,1,2-B<sub>2</sub>ap<sub>2</sub>·HNMe<sub>2</sub> (5c)

Pinakol (1.08 g, 9.13 mmol, 1 Äq.) wird in Toluol (14 mL) vorgelegt, 2-Aminophenol (0.99 g, 9.13 mmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**I**, 1.95 mL, 9.13 mmol, 1 Äq.) werden hinzugefügt und das Reakti-

ongemisch für sechzehn Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei **5c** als kristalliner Feststoff erhalten wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 2.17 (6 H, s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.37 (2 H, br. s, NH<sub>ap</sub>), 6.70-6.73 (2 H, m, CH<sub>Ar</sub>), 6.94-7.03 (4 H, m, CH<sub>Ar</sub>), 7.34-7.37 (2 H, m, CH<sub>Ar</sub>) ppm. Das Proton des koordinierten Dimethylamins kann aufgrund der starken Verbreiterung nicht gefunden werden.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 30.8 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 287 Hz) ppm.

### Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	wo5wo_2a	
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2/3</sub>	
Molekulargewicht	342.35 g/mol	
Zellkonstanten	a = 2.296(1) Å	$\alpha$ = 94.79(5)°
	b = 11.1658(7) Å	$\beta$ = 92.078(5)°
	c = 24.840(2) Å	$\gamma$ = 118.805(6)°
	V = 5378.9(8) Å <sup>3</sup>	
Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Dichte (berechnet), Z	1.268 g/cm <sup>3</sup> , 12	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.648 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	164547 / 22339 (R <sub>int</sub> = 0.0986) / 15514	
Daten/Restraints/Parameter	22339 / 0 / 1475	
R <sub>1</sub> für [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0604	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1478	
Restelektronendichte	0.362 und -0.263 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (67.68°)	

### 8.2.3. Synthese von pinB-Bd(SiMe<sub>2</sub>Cl)ab (**10**)

PinB-Bdab (**V**, 3 g, 12.3 mmol, 1 Äq.) wird in THF (130 mL) vorgelegt und mit LDA (12.9 mL 2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol, 25.8 mmol, 2.1 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird SiMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13 mL, 108.8 mmol, 9 Äq.) hinzuge tropft und das lachsfarbene Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der gewonnene Feststoff mit *n*-Hexan (100 mL) und Toluol (80 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der erhaltene Feststoff mit *n*-Pentan (3x10 mL) gewaschen. PinB-Bd(SiMe<sub>2</sub>Cl)ab (**10**) wird als farbloser Feststoff (3.25 g, 7.6 mmol 62%) gewonnen.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 0.67 (12 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (12 H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.01-7.04 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.57-7.60 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = .41 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 83.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 115.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 32.9 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 487 Hz) ppm.

### 8.3. Kupfer(I)-vermittelte Synthese neuer unsymmetrischer Diboran(4)-Derivate

#### 8.3.1. Kupplungsreaktionen

##### Allgemeine Synthesevorschrift

In einer stickstoffgefüllten Glovebox werden [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] und das entsprechende Diboran (**II**, **III**) in Toluol vorgelegt und im Dunkeln für fünf bis zwanzig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das entsprechende Borhalogenid, gegebenenfalls in Toluol gelöst, hinzugefügt und das Gemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Feststoff mit *n*-Pentan extrahiert, wobei das entstandene [(IDipp)Cu-X] (X = Cl, Br) ungelöst zurückbleibt. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff wie unten beschrieben aufgearbeitet.

##### pinB-Bcat (**12a**)

[(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (350 mg, 665 µmol, 1 Äq.) in Toluol (14 mL), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 171 mg, 665 µmol, 1 Äq.) in Toluol (2 mL), catB-Cl (134 mg, 865 µmol, 1.3 Äq.) in Toluol (2 mL); mit *n*-Pentan (4x10 mL) extrahieren. Farbloses, kristallines pinB-Bcat (**12a**) (118 mg, 480 µmol, 72%) wird durch Umkristallisation aus *n*-Pentan (4 mL) bei -40 °C erhalten. [(IDipp)Cu-Cl] wird im HV getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 1.05 (12 H, s, CH<sub>3</sub>), 6.74-6.80 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.00-7.06 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 25.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 83.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 113.0 (CH<sub>cat</sub>), 123.1 (CH<sub>cat</sub>), 148.4 (C<sub>cat</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 31.2 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 336 Hz) ppm.

*m/z* (EI<sup>+</sup>, 70 eV, GC/MS) 246 [M]<sup>+</sup>, 231 [M - Me]<sup>+</sup>, 203, 178, 160, 146, 136, 85, 76, 69.

EA berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C: 58.62, H: 6.56; gefunden: C: 58.32, H: 6.47.

Smp.: 94 – 96 °C.

## Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	<b>wo13wo</b>	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molekulargewicht	245.87 g/mol	
Zellkonstanten	a = 11.1422(10) Å	α = 90°
	b = 10.5800(6) Å	β = 106.766(9)°
	c = 11.5298(10) Å	γ = 90°
	V = 1301.41(19) Å <sup>3</sup>	
Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c	
Dichte (berechnet), Z	1.255 g/cm <sup>3</sup> , 4	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.734 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	
Messtemperatur	101(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	29820 / 2463 (R <sub>int</sub> = 0.0595) / 2047	
Daten/Restraints/Parameter	2463 / 8 / 236	
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0540	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1328	
Restelektronendichte	0.282 und -0.180 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis θ)	100% (69.98°)	

pinB-Bneop (**12b**)

[(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (350 mg, 665 μmol, 1 Äq.) in Toluol (14 mL), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 171 mg, 665 μmol, 1 Äq.) in Toluol (2 mL), neopB-Cl (128 mg, 865 μmol, 1.3 Äq.) in Toluol (2 mL); mit *n*-Pentan (4x10 mL) extrahieren. Farbloses, kristallines pinB-Bneop (**12b**) (107 mg, 446 μmol 66%, das Produkt enthält laut NMR 5% **II**) wird durch Umkristallisation aus *n*-Pentan (4 mL) bei -40 °C erhalten. [(IDipp)Cu-Cl] wird im HV getrocknet.

Für eine Mischkristallreihe werden **12b** (mit 10% **II** verunreinigt) und **II** wie folgt zusammen in *n*-Pentan (1 mL) gelöst und bei -40 °C kristallisiert: wo19wo: pinB-Bneop (**12b**, 10 mg, 42 μmol, 1 Äq.), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 1.6 mg, 6 μmol, 0.15 Äq.), wo17wo: pinB-Bneop (**12b**, 10 mg, 42 μmol, 1 Äq.), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 4 mg, 17 μmol, 0.4 Äq.), wo21woCK: pinB-Bneop (**12b**, 10 mg, 42 μmol, 1 Äq.), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 10 mg, 38 μmol, 0.9 Äq.).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 0.53 (6 H, s, (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>neop</sub>), 1.08 (12 H, s, (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>pin</sub>), 3.23 (4 H, s, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 21.8 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>neop</sub>), 25.2 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>pin</sub>), 31.3 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>neop</sub>), 71.2 CH<sub>2</sub>), 82.7 ((C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>pin</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 29.8 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 336 Hz) ppm.

*m/z* (EI<sup>+</sup>, 70 eV, GC/MS) 240 [M]<sup>+</sup>, 225 [M - Me]<sup>+</sup>, 169, 141, 129, 99, 85, 69.

EA berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C: 55.07, H: 9.24; gefunden: C: 54.97, H: 9.00.



Smp.: 84-86 °C.

### Kristallstrukturanalysen

Quelle	nach Säulen- chromatographie	nach Umkristallisation aus <i>n</i> -Pentan bei -40°C	<b>12b:II</b> (4:1)
<b>Bezeichnung</b>	wo14wo6	wo14wo	wo19wo
<b>Summenformel</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.92</sub> · (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.08</sub>	(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.89</sub> · (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.11</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	239.90 g/mol	241.02 g/mol	241.56 g/mol
<b>a</b>	20.4725(8) Å	20.4063(9)	20.449(2)
<b>b</b>	11.5631(4) Å	11.6263(5)	11.6284(8)
<b>c</b>	11.6719(4) Å	11.6803(4)	11.6718(8)
<b>α</b>	90°	90°	90°
<b>β</b>	91.666(4)°	92.014(4)	92.161(6)
<b>γ</b>	90°	90°	90°
<b>Volumen</b>	2761.9(2) Å <sup>3</sup>	2769.4(2) Å <sup>3</sup>	2773.5(3)
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.154 g/cm <sup>3</sup> , 8	1.156 g/cm <sup>3</sup> , 8	1.157 g/cm <sup>3</sup> , 8
<b>μ, Wellenlänge</b>	0.667 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	0.667 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	0.667 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	101(2) K	100(2) K
<b>Reflexe gem.</b>	54419	49157	5521
<b>Reflexe unab.</b>	5785	5034	5521
<b>Reflexe beob.</b>	4627	3817	3686
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0802	0.0758	n. b., da verzwillingt
<b>Daten</b>	5785	5034	5521
<b>Restraints</b>	19	68	48
<b>Parameter</b>	354	396	412
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0475	0.0541	0.0541
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1354	0.1600	0.1492
<b>Restelektronendichte</b>	0.377 und -0.270 eÅ <sup>-3</sup>	0.623 und -0.209 eÅ <sup>-3</sup>	0.437 und -0.116 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (67.68)	100% (67.68)	100% (67.00)

Quelle	<b>12b:II</b> (2:1)	<b>12b:II</b> (1:1)
Bezeichnung	wo17wo	wo21woCK
Summenformel	(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.83</sub> · (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.17</sub>	(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.82</sub> · (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.18</sub>
Molekulargewicht	242.24 g/mol	242.47 g/mol
a	20.241(1)	20.104(1)
b	11.7717(4)	11.8880(6)
c	11.6993(4)	11.7240(7)
α	90°	90°
β	92.725(3)	93.134(6)
γ	90°	90°
Volumen	2784.44(2)	2797.8(3)
Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Dichte (berechnet), Z	1.156 g/cm <sup>3</sup> , 8	1.151 g/cm <sup>3</sup> , 8
μ	0.666 mm <sup>-1</sup> , CuKα	0.663 mm <sup>-1</sup> , CuKα
Messtemperatur	100(2) K	100(2) K
Reflexe gem.	6940	6495
Reflexe unab.	6940	6495
Reflexe beob.	5924	4343
R <sub>int</sub>	n. b., da verzwilligt	n. b., da verzwilligt
Daten	6940	6495
Restraints	97	73
Parameter	432	450
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0690	0.0665
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1852	0.1880
Restelektronendichte	0.490 und -0.175 eÅ <sup>-3</sup>	0.496 und -0.212 eÅ <sup>-3</sup>
Vollständigkeit (bis θ)	100% (67.68)	100% (67.00)

catB-Bdmab (**14a**)

[(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (400 mg, 760 μmol, 1 Äq.) in Toluol (10 mL), B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 181 mg, 760 μmol, 1 Äq.) in Toluol (6 mL), dmabB-Br (223 mg, 998 μmol, 1,3 Äq.) in Toluol (2 mL); mit *n*-Pentan (6x10 mL) extrahieren und über Celite filtrieren. Durch wiederholtes Konzentrieren bei vermindertem Druck und Auskristallisieren bei -20 °C wird catB-Bdmab (**14a**) (69 mg, 261 μmol, 34%) aus dem Filtrat erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 3.47 (6 H, s, CH<sub>3</sub>), 6.84-6.90 (2 H, m, CH<sub>Ar</sub>), 6.98-7.04 (2 H, m, CH<sub>Ar</sub>), 7.15–7.21 (4 H, m, CH<sub>Ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 30.9 (CH<sub>3</sub>), 109.3 (CH<sub>Ar</sub>), 112.9 (CH<sub>Ar</sub>), 119.9 (CH<sub>Ar</sub>), 123.1 (CH<sub>Ar</sub>), 139.5 (C<sub>Ar</sub>), 148.5 (C<sub>Ar</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 24.9 (s, Δ*w*<sub>½</sub> = 750 Hz), 31.6 (s, Δ*w*<sub>½</sub> = 702 Hz) ppm.

***m/z*** (EI<sup>+</sup>, 70 eV GC/MS) 264 [M]<sup>+</sup>, 145, 132, 116.

EA berechnet für  $C_{14}H_{14}B_2N_2O_2$ : C: 63.72, H: 5.35, N: 10.62; gefunden: C: 63.20, H: 5.53, N: 11.16.

Smp.: 160-163 °C.

### Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	wo22wo	
Summenformel	$C_{14}H_{14}B_2N_2O_2$	
Molekulargewicht	263.89 g/mol	
Zellkonstanten	$a = 15.4343(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.3073(4) \text{ \AA}$	$\beta = 110.017(10)^\circ$
	$c = 16.9612(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 1305.44(19) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Dichte (berechnet), Z	1.343 g/cm <sup>3</sup> , 4	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.730 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	25026 / 2726 ( $R_{\text{int}} = 0.0538$ ) / 2327	
Daten/Restraints/Parameter	2726 / 0 / 183	
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]$ )	0.0414	
$wR_2$ (alle Daten)	0.1113	
Restelektronendichte	0.224 und -0.227 e $\text{\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (67.684)	

catB-BMeEn (**14b**)

[(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (350 mg, 665  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in Toluol (10 mL), B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 159 mg, 665  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in Toluol (6 mL), MeEnB-Br (134 mg, 865  $\mu\text{mol}$ , 1.3 Äq.); mit *n*-Pentan (5x10 mL) extrahieren. Farbloses, kristallines catB-BMeEn (**14b**) (74 mg, 343  $\mu\text{mol}$ , 51%) wird durch Umkristallisation aus THF (1.5 mL) bei -40 °C erhalten. [(IDipp)Cu-Br] wird im HV getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 2.94 (6 H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.03 (4 H, s, CH<sub>2</sub>), 6.80–6.86 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.09–7.16 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 35.3 (NCH<sub>3</sub>), 53.2 (CH<sub>2</sub>), 112.8 (CH<sub>cat</sub>), 122.9 (CH<sub>cat</sub>), 148.5 (C<sub>cat</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 30.0, 33.3 (überlappend,  $\Delta w_{1/2} = 710 \text{ Hz}$  (über beide Signale)) ppm.

*m/z* (EI<sup>+</sup>, 70 eV GC/MS) 216 2 [M]<sup>+</sup>, 200 [M - Me]<sup>+</sup>, 158, 109, 76.

EA berechnet für  $C_{10}H_{14}B_2N_2O_2$ : C: 55.64, H: 6.54, N: 12.98; gefunden: C: 55.81, H: 6.55, N: 13.05.

Smp.: 103-105 °C.

**Kristallstrukturanalysen**

Bezeichnung	wo16woCK	wo16wo1_250K
Kristallisation	Verdampfen C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT	Verdampfen THF, RT
Messtemperatur	133 K	250 K
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	215.85 g/mol	215.85 g/mol
a	7.2363(6) Å	7.2394(4) Å
b	24.3658(8) Å	12.5205(7) Å
c	12.5612(9) Å	12.8693(7) Å
α	90°	90°
β	105.778(8)°	104.126(6)°
γ	90°	90°
Volumen	2131.3(3) Å <sup>3</sup>	1131.21(11) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	monoklin, <i>I</i> 2/ <i>a</i>
Dichte (berechnet), Z	1.345 g/cm <sup>3</sup> , 8	1.267 g/cm <sup>3</sup> , 4
μ	0.730 mm <sup>-1</sup> , CuKα	0.688 mm <sup>-1</sup> , CuKα
Reflexe gem.	7945	1271
Reflexe unab.	7945	1271
Reflexe beob.	4749	1091
R <sub>int</sub>	n. b., da verzwilligt	n. b., da verzwilligt
Daten	7945	1271
Restraints	102	0
Parameter	419	76
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0707	0.0459
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.2213	0.1300
Restelektronendichte	0.501 und -0.482 eÅ <sup>-3</sup>	0.161 und -0.303 eÅ <sup>-3</sup>
Vollständigkeit (bis θ)	99% (67.68°)	100% (67.68°)

NMR-Versuche

[(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (20 mg, 38 μmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 10 mg, 38 μmol, 1 Äq.) werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (ca. 0.6 mL) vorgelegt, nach zehn Minuten wird PhEnB-Br (14 mg, 46 μmol, 1.3 Äq.) hinzugefügt und es werden NMR-Spektren direkt nach Reaktionsbeginn und nach 1 h aufgenommen.

[(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (20 mg, 38 μmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 10 mg, 38 μmol, 1 Äq.) werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (ca. 0.6 mL) vorgelegt, nach zehn Minuten wird MesEnB-Br (18 mg, 46 μmol, 1.3 Äq.) hinzugefügt und es werden NMR-Spektren direkt nach Reaktionsbeginn und nach 2 h und 4.5 h aufgenommen.

Synthese von catB-Bneop (**14c**) – Verfolgung per GC/MS

[(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (350 mg, 665 µmol, 1 Äq.) wird in Toluol (10 mL) vorgelegt und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 159 mg, 665 µmol, 1 Äq.) als Feststoff hinzugefügt und mit Toluol (6 mL) nachgespült. Nach fünf Minuten bei Raumtemperatur im Dunkeln wird neopB-Cl (129 mg, 865 µmol, 1.3 Äq.) hinzugefügt und das Gemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Stunden wird eine GC/MS-Messung der Reaktionsmischung durchgeführt, diese zeigt catB-Bneop (**14c**) als einziges vorhandenes Diboran(4). Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches werden unter vermindertem Druck entfernt, eine Probe des Rohproduktes in Toluol aufgenommen und mittels GC/MS-Messung untersucht, diese zeigt **14c** und **III**. Nach Extraktion mit *n*-Pentan (5x10 mL) und Filtration über Celite wird erneut eine GC/MS-Messung durchgeführt, diese zeigt ausschließlich **14c**. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in wenig *n*-Pentan (2 mL) aufgenommen und bei -40 °C kristallisiert. Es werden Einkristalle von **III** erhalten, wie eine Röntgenstrukturanalyse belegte. Eine GC/MS-Messung der überstehenden Lösung zeigt erneut lediglich **14c**. Es ist nicht möglich, catB-Bneop (**14c**) rein zu isolieren.

### 8.3.2. Wiedergewinnung [(IDipp)Cu-X] aus den Cu(I)-vermittelten Bor-Bor-Kupplungen

Aus vier Kupplungsreaktionen, bei denen insgesamt 3.99 mol [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] eingesetzt wurde, werden 3.84 mol [(IDipp)Cu-Cl] (96%) wiedergewonnen. Dieses kann ohne weitere Aufarbeitung genutzt werden, um [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] zurückzugewinnen.<sup>[117]</sup>

[(IDipp)Cu-Cl] (1.82 g, 3.74 mol, 1 Äq.) und KO<sup>t</sup>Bu (420 mg, 3.74 mol, 1 Äq.) werden in THF (17 mL) zusammengegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und der Filterkuchen mit THF (2x5 mL) gewaschen. Durch wiederholtes Konzentrieren im HV und Auskristallisieren bei -20 °C wird [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (1.31 g, 67%) erhalten.

Die gefundenen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[117]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 1.07 (12 H, d, *J* = 7.06 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (9 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (12 H, d, *J* = 7.06 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.61 (4 H, sept., *J* = 7.06 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.31 (2 H, s, NCH), 7.06- 7.09 (4 H, m, *meta*-CH<sub>Ar</sub>), 7.20-7.25 (2 H, m, *para*-CH<sub>Ar</sub>) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>45</sub>CuN<sub>2</sub>O: C: 70.89, H: 8.64, N: 5.33; gefunden: C: 70.77, H: 8.25, N: 5.52.

## 8.4. Synthese und Charakterisierung neuartiger Übergangsmetall-borylkomplexe

### 8.4.1. Platin(II)-bis-borylkomplexe

#### Allgemeine Synthesevorschrift

[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (1 Äq.) und das entsprechende Diboran(4) (**11a**, **12a**, **12b**, **14b**, **14a**, B<sub>2</sub>neop<sub>2</sub>, 1 Äq.) werden in Toluol vorgelegt. Zu Reaktionsbeginn wird der Schlenkkolben kurzzeitig evakuiert und nicht wieder mit Stickstoff geflutet. Über einen bestimmten Zeitraum wird das wiederholt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und das erhaltene Rohprodukt wie unten beschrieben aufgearbeitet.

[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(Bpin)(BMeEn)]·(THF) (**15a**·(THF))

[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (50 mg, 67 μmol, 1 Äq.) und pinB-BMeEn (**11a**, 14 mg, 67 μmol, 1 Äq.) in Toluol (5 mL), drei Stunden Reaktionszeit, alle 30 min evakuieren. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des braunen Rohproduktes in THF (1 mL) bei -40 °C wird **15a**·(THF) nach Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im HV als schwach gelber, kristalliner Feststoff (43 mg, 42 μmol, 63%) erhalten.

Im Festkörper wird **15a**·(THF)<sub>1.5</sub> beobachtet. Durch Trocknen im HV kann co-kristallisiertes THF teilweise entfernt werden, es wird **15a**·(THF) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 0.99 (12 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.67-2.72 (2 H, br. m, CH<sub>2</sub>), 2.95 (6 H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.07-3.12 (2 H, br. m CH<sub>2</sub>), 6.88-6.94 (9 H, m, CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-Bpin)), 6.94-7.01 (9 H, m, CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-BMeEn)), 7.53-7.60 (6 H, m, 2-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-Bpin)), 7.62-7.68 (6 H, m, 2-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-BMeEn)) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 37.1 (s, <sup>sat</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 32 Hz, NCH<sub>3</sub>), 53.7 (d, <sup>sat</sup>J<sub>C-P</sub> = 4.5 Hz, J<sub>C-Pt</sub> = 42 Hz, NCH<sub>2</sub>), 80.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, <sup>sat</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 36 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 127.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.4 Hz, 3-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-Bpin)), 127.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.9 Hz, 3-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-BMeEn)), 129.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.4 Hz, 4-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-BMeEn)), 129.2 (d, J<sub>C-P</sub> = 1.3 Hz, 4-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-Bpin)), 134.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.9 Hz, <sup>sat</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 14 Hz, 2-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-Bpin)), 135.1 (d, J<sub>C-P</sub> = 13.0 Hz, <sup>sat</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 13 Hz, 2-CH<sub>PPh3</sub>(*trans*-BMeEn)), 137.3 (dd, J<sub>C-P</sub> = 4, 33 Hz, 1-C<sub>PPh3</sub>(*trans*-Bpin)), 137.6 (dd, J<sub>C-P</sub> = 4, 32 Hz, 1-C<sub>PPh3</sub>(*trans*-BMeEn)) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 47 (br. s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 1600 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 31.1 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}}$  = 1592 Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-BMeEn})$ ), 36.1 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}}$  = 1614 Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ) ppm.

**Smp.:** Zers. > 160 °C.

**EA** berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_{3.5}\text{P}_2\text{Pt}$  (**15a**·(THF)): C: 59.13, H: 5.95, N: 2.76; gefunden: C: 59.40, H: 6.41, N: 3.18.

#### Kristallstrukturanalyse **15a**·(THF)<sub>1.5</sub>

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo39wo</b>	
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}, (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{1.5}$	
<b>Molekulargewicht</b>	1051.70 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	$a = 13.1260(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.8989(3) \text{ \AA}$	$\beta = 100.612(2)^\circ$
	$c = 29.1381(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 4849.02(19) \text{ \AA}^3$	
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, $P2_1/n$	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.441 g/cm <sup>3</sup> , 4	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	3.005 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	29889 / 29889 ( $R_{\text{int}}$ nicht bestimmt, da verzwilligt) / 17184	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	29889 / 70 / 593	
<b><math>R_1</math> (<math>[I &gt; 2\sigma(I)]</math>)</b>	0.0356	
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0.0500	
<b>Restelektronendichte</b>	2.305 und -0.982 e $\text{\AA}^{-3}$	
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (30.00°)	

$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bcat})] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_{0.5}$  (**15d**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>)

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (50 mg, 67  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und pinB-Bcat (**12a**, 16 mg, 67  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in Toluol (5 mL), fünf Stunden Reaktionszeit, alle Stunde evakuieren. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des Rohproduktes in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) bei Raumtemperatur wird **15d**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> nach Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im HV als beigefarbener kristalliner Feststoff (39 mg, 39  $\mu\text{mol}$ , 58%) erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine THF-Lösung bei -40 °C erhalten.

Im Festkörper wird **15d**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> teilweise entfernt, es wird **15d**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 0.78 (12 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.70-6.72 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>), 6.73-6.83 (9 H, m, CH<sub>PPh<sub>3</sub></sub>(*trans*-Bpin)), 6.73-6.83 (9 H, m, CH<sub>PPh<sub>3</sub></sub>(*trans*-Bpin)), 6.94-6.95 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>, überlappend mit vorherigem Signal), 7.48-7.54 (6 H, m, 2-CH<sub>PPh<sub>3</sub></sub>(*trans*-Bpin)), 7.58-7.65 (6 H, m, 2-CH<sub>PPh<sub>3</sub></sub>(*trans*-Bcat)) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 25.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 81.6 (d,  $^{\text{sat}}J_{\text{C-P}} = 3.0$  Hz,  $J_{\text{C-Pt}} = 34$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 111.0 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 120.3 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 127.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.2$  Hz, 3- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bcat})$ ), 127.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.5$  Hz, 3- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ), 129.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.5$  Hz, 4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ), 129.5 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.5$  Hz, 4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bcat})$ ), 134.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.6$  Hz,  $^{\text{sat}}J_{\text{C-Pt}} = 13$  Hz, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ), 135.2 (d,  $^{\text{sat}}J_{\text{C-P}} = 12.5$  Hz,  $J_{\text{C-Pt}} = 14$  Hz, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bcat})$ ), 136.2 (dd,  $J_{\text{C-P}} = 3, 39$  Hz, 1- $\text{C}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ), 136.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 39, 4$  Hz, 1- $\text{C}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bcat})$ ), 151.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 28.7 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}} = 1688$  Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bcat})$ ), 35.5 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}} = 1565$  Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ) ppm.

**EA** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$  (**15d**· $(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.5}$ ): C: 60.98, H: 4.92; gefunden: C: 60.95, H: 5.26.

**Smp.:** Zers. > 189 °C.

### Kristallstrukturanalyse **15d**· $(\text{C}_6\text{H}_6)$

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo32wo</b>	
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}, \text{C}_6\text{H}_6$	
<b>Molekulargewicht</b>	1043.60 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	$a = 13.1742(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 73.469(4)^\circ$
	$b = 15.3010(5) \text{ \AA}$	$\beta = 89.111(4)^\circ$
	$c = 24.3714(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 87.082(3)^\circ$
	$V = 4703.6(4) \text{ \AA}^3$	
<b>Raumgruppe</b>	triklin, $P\bar{1}$	
<b>Dichte (berechnet), <math>Z</math></b>	1.494 g/cm <sup>3</sup> , 4	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	3.097 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	195947 / 20759 ( $R_{\text{int}} = 0.1095$ ) / 13218	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	20759 / 0 / 1143	
<b><math>R_1</math> (<math>[I &gt; 2\sigma(I)]</math>)</b>	0.0393	
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0.0838	
<b>Restelektronendichte</b>	1.646 und -0.947 e $\text{\AA}^{-3}$	
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (27.10°)	

$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bpin})(\text{Bneop})]$  (**15e**)

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (50 mg, 67  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und pinB-Bneop (**12b**, 16 mg, 67  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in Toluol (5 mL), drei Stunden Reaktionszeit, alle 30 min evakuieren. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des braunen Rohproduktes in THF (2 mL) bei Raumtemperatur wird **15e** nach Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im HV als schwach gelber Feststoff (21 mg, 22  $\mu\text{mol}$ , 33%) erhalten. Weiteres etwas weniger reines Produkt (12 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 19%) wird nach Übersichten der Mutterlauge mit weiterem *n*-Pentan erhalten.



**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 0.79 (6 H, s, neop- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.04 (12 H, s, pin- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.04 (4 H, s, neop- $\text{CH}_2$ ), 6.87-6.93 (18 H, m,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.57-7.66 (6 H, m, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bneop})$ ), 7.64-7.70 (6 H, m, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 23.1 (neop- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.6 (pin- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.9 (neop- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 72.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $^{\text{sat}}J_{\text{C-Pt}} = 44$  Hz, neop- $\text{CH}_2$ ), 80.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3$  Hz,  $^{\text{sat}}J_{\text{C-Pt}} = 38$  Hz, pin- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 127.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10$  Hz, 3- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}$ ), 127.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10$  Hz, 3- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}$ ), 129.0 (br. d,  $J_{\text{C-P}} = 1.2$  Hz, 4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}$ ), 129.1 (br. s, 4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}$ ), 134.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13$  Hz,  $^{\text{sat}}J_{\text{C-Pt}} = 13$  Hz, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ), 135.1 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13$  Hz,  $^{\text{sat}}J_{\text{C-Pt}} = 13$  Hz, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bneop})$ ), 137.0 – 137.8 (m, 1- $\text{C}_{\text{PPh}_3}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 51 (br. s,  $\Delta w_{1/2} = 2500$  Hz) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 27.5 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}} = 1453$  Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bneop})$ ), 33.7 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}} = 1584$  Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3}(\text{trans-Bpin})$ ) ppm.

**EA** berechnet für  $\text{C}_{47}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ : C: 5.46, H: 4.92; gefunden: C: 59.05, H: 5.40.

**Smp.:** Zers. > 149 °C.

### Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	wo38wo	
Summenformel	$\text{C}_{47} \text{H}_{52} \text{B}_2 \text{O}_4 \text{P}_2 \text{Pt}$	
Molekulargewicht	959.53 g/mol	
Zellkonstanten	$a = 18.1455(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.2463(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 33.2215(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 8588.0(3) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$	
Dichte (berechnet), Z	1.484 g/cm <sup>3</sup> , 8	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	3.384 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	144260 / 10365 ( $R_{\text{int}} = 0.0465$ ) / 9040	
Daten/Restraints/Parameter	10365 / 0 / 511	
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]$ )	0.0289	
$wR_2$ (alle Daten)	0.0516	
Restelektronendichte	1.009 und -0.724 e $\text{\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (25.24°)	

$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bcat})(\text{Bdmab})]$  (**15f**)

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (50 mg, 67  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und catB-Bdmab (**12b**, 18 mg, 67  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in Toluol (5 mL), drei Stunden Reaktionszeit, alle 30 min evakuieren. **15f** wird als rötlich-brauner Feststoff (38 mg, 38  $\mu\text{mol}$ , 58%) erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung und anschließendem langsamen Verdampfen der Lösungsmittel bei Raumtemperatur erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 3.33 (6 H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.55 (2 H, virt. dd,  $J$  = 3.3, 5.7 Hz,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 6.61 (2 H, virt. dd,  $J$  = 3.2, 5.7 Hz, 2- $\text{CH}_{\text{dmab}}$ ), 6.71-6.75 (6 H, m, 3- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{I})}$ ), 6.81-6.86 (2+3 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$  + 4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{I})}$ ), 6.86-6.92 (9 H, m, 3+4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{II})}$ ), 6.94 (2 H, virt. dd,  $J$  = 3.2, 5.7 Hz, 3- $\text{CH}_{\text{dmab}}$ ), 7.34-7.40 (6 H, m, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{I})}$ ), 7.58-7.64 (6 H, m, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{II})}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 39.9 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 106.3 (2- $\text{CH}_{\text{dmab}}$ ), 111.1 (3- $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 116.9 (3- $\text{CH}_{\text{dmab}}$ ), 120.4 (2- $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 127.7 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 9.2 Hz, 3- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{I})}$ ), 128.1 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 9.4 Hz, 3- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{II})}$ ), 129.5 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 1.6 Hz, 4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{II})}$ ), 129.6 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 1.4 Hz, 4- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{I})}$ ), 134.1-134.5 (m, 2- $\text{CH}_{\text{PPh}_3(\text{I+II})}$ ), 135.8 (dd,  $J_{\text{C-P}}$  = 3, 39 Hz, m, 2- $\text{C}_{\text{PPh}_3(\text{I})}$ ), 136.2 (dd,  $J_{\text{C-P}}$  = 3, 38 Hz, m, 2- $\text{C}_{\text{PPh}_3(\text{II})}$ ), 141.6 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 3.1 Hz, m, 1- $\text{CH}_{\text{dmab}}$ ), 150.7 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 2.8 Hz, m, 1- $\text{CH}_{\text{cat}}$ ) ppm.

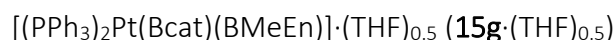
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 31.0 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}}$  = 1652 Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3(\text{II})}$ ), 33.7 ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}}$  = 1715 Hz,  $\text{P}_{\text{PPh}_3(\text{I})}$ ) ppm.

**EA** berechnet für  $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ : C: 61.060, H: 4.51, N: 2.58; gefunden: C: 60.86, H: 4.73, N: 3.37.

**Smp.:** Zers. > 165 °C.

## Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	<b>wo34wo</b>	
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>44</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	
Molekulargewicht	983.52 g/mol	
Zellkonstanten	a = 13.4322(3) Å	α = 70.017(2)°
	b = 13.6477(4) Å	β = 82.459(2)°
	c = 14.5369(4) Å	γ = 60.926(3)°
	V = 2186.90(12) Å <sup>3</sup>	
Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
Dichte (berechnet), Z	1.494 g/cm <sup>3</sup> , 2	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	3.319 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	275463 / 18533 (R <sub>int</sub> = 0.0426) / 16987	
Daten/Restraints/Parameter	18533 / 0 / 534	
R <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0195	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0444	
Restelektronendichte	1.877 und -1.095 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis θ)	99% (34.00°)	



[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (50 mg, 67 μmol, 1 Äq.) und catB-BMeEn (**12b**, 14 mg, 67 μmol, 1 Äq.) in Toluol (5 mL), drei Stunden Reaktionszeit, alle 30 min evakuieren. **15g**·(THF)<sub>0.5</sub> wird als rötlich-brauner Feststoff (42 mg, 45 μmol, 67%) erhalten. Kristalle von **15g**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **15g**·(THF)<sub>0.5</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und anschließendes langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemisches bei Raumtemperatur erhalten werden.

Im Festkörper wird **15g**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) nach Umkristallisation aus C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> beobachtet. Vor der Umkristallisation liegt **15g**·(THF)<sub>0.5</sub> vor.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 2.47-2.53 (2 H, br. t, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.85-2.90 (2 H, br. t, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.99 (6 H, s, NCH<sub>3</sub>), 6.65 (2 H, virt. dd, *J* = 3.3, 5.7 Hz, CH<sub>cat</sub>), 6.83-6.94 (18 H, m, CH<sub>PPh3</sub>), 7.00 (2 H, virt. dd, *J* = 3.3, 5.7 Hz, CH<sub>cat</sub>), 7.54-7.64 (m, 12 H, CH<sub>PPh3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 36.9 (s, <sup>sat</sup>*J*<sub>C-Pt</sub> = 30.3 Hz, NCH<sub>3</sub>), 53.3 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 4.4 Hz, <sup>sat</sup>*J*<sub>C-Pt</sub> = 41 Hz, NCH<sub>2</sub>), 111.0 (CH<sub>cat</sub>), 120.3 (CH<sub>cat</sub>), 127.4 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 9.6 Hz, CH<sub>PPh3</sub>), 127.7 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 9.2 Hz, CH<sub>PPh3</sub>), 128.9 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 1.6 Hz, CH<sub>PPh3</sub>), 129.2 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 1.5 Hz, CH<sub>PPh3</sub>), 134.4 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 12.7 Hz, <sup>sat</sup>*J*<sub>C-Pt</sub> = 14 Hz, CH<sub>PPh3</sub>), 134.8 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 13.2 Hz, <sup>sat</sup>*J*<sub>C-Pt</sub> = 13 Hz, CH<sub>PPh3</sub>), 136.6 (virt. t, *J*<sub>C-P</sub> = 3.5 Hz, <sup>sat</sup>*J*<sub>C-Pt</sub> = 11 Hz, C<sub>PPh3</sub>), 136.7–137.0 (m, C<sub>PPh3</sub>), 151.1 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 2.9 Hz, C<sub>cat</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 46 (br. s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 2135 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 30.9 (*J*<sub>P-Pt</sub> = 1521 Hz (Satelliten), P<sub>PPh3</sub>), 35.6 (*J*<sub>P-Pt</sub> = 1746 Hz (Satelliten), P<sub>PPh3</sub>) ppm.

**EA** berechnet für  $C_{48}H_{48}B_2N_2O_{2.5}P_2Pt$  (**15g**·(THF)<sub>0.5</sub>): C: 59.34, H: 4.98, N: 2.88; gefunden: C: 59.37, H: 5.42, N: 3.31.

**Smp.:** Zers. > 121 °C.

### Kristallstrukturanalyse **15g**·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo33wo</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>46</sub> H <sub>44</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	1013.59 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	a = 9.9026(5) Å      α = 94.470(3)°
	b = 11.8550(5) Å      β = 96.674(4)°
	c = 21.5121(9) Å      γ = 114.620(4)°
	V = 2257.84(19) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	triklin, $P\bar{1}$
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.491 g/cm <sup>3</sup> , 2
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	3.221 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	65840 / 13137 (R <sub>int</sub> = 0.0315) / 12617
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	13137 / 0 / 552
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0189
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.0385
<b>Restelektronendichte</b>	0.518 und -1.035 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	99% (29.00°)

[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(Bneop)<sub>2</sub>] (**15h**)

[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (50 mg, 67 μmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>neop<sub>2</sub> (15 mg, 67 μmol, 1 Äq.) in Toluol (5 mL), sechs Stunden Reaktionszeit, alle 30 min evakuieren. Der erhaltene Rückstand wird in THF aufgenommen, die Lösung mit *n*-Pentan überschichtet und bei -40 °C gelagert. Nach Dekantieren, Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im HV wird [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Bneop)<sub>2</sub>] (**15h**) als mikrokristalliner, farbloser Feststoff (36 mg, 38 μmol, 57%) erhalten.

Im Festkörper wird **15h**·(THF) beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF entfernt, es wird **15h** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 0.70 (12 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.20 (8 H, br. s, <sup>sat</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 7 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.88-6.95 (18 H, m, CH<sub>PPh3</sub>), 7.64-7.72 (12 H, m, 2-CH<sub>PPh3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 22.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 72.0 (d, <sup>sat</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 45 Hz, (CH<sub>2</sub>), 127.7–127.9 (m, 3-CH<sub>PPh3</sub>), 128.9 (s, 4-CH<sub>PPh3</sub>), 134.8–135.7 (m, 2-CH<sub>PPh3</sub>), 137.8 (d, J<sub>C-P</sub> = 39 Hz, <sup>sat</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 21 Hz, 1-C<sub>PPh3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 45 (br. s, Δw<sub>1/2</sub> = 1500 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 31.1$  ( $^{\text{sat}}J_{\text{P-Pt}} = 1440$  Hz) ppm.

**Smp.:** Zers. > 154 °C.

**EA** berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ : C: 58.43, H: 5.33; gefunden: C: 58.39, H: 5.54.

### Kristallstrukturanalyse **15h**·(THF)

Bezeichnung	wo10ck	
Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	
Molekulargewicht	1017.61 g/mol	
Zellkonstanten	$a = 12.6111(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 68.803(5)^\circ$
	$b = 14.3974(7) \text{ \AA}$	$\beta = 66.072(5)^\circ$
	$c = 14.9326(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 88.190(4)^\circ$
	$V = 2289.4(2) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Dichte (berechnet), Z	1.476 g/cm <sup>3</sup> , 2	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	3.180 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	18989 / 18989 ( $R_{\text{int}}$ nicht bestimmt, da verzwilligt) / 16575	
Daten/Restraints/Parameter	18989 / 0 / 547	
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]$ )	0.0290	
$wR_2$ (alle Daten)	0.0623	
Restelektronendichte	1.184 und -1.177 e $\text{\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	99% ( $\theta = 29.00^\circ$ )	

### NMR-Versuche

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (15 mg, 20 mmol, 1 Äq.) und pinB-B<sup>i</sup>PrEn (**13b**, 5.5 mg, 20  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach dreimaligem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und erneutem Lösen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (jeweils ca. 0.6 mL) aufgenommen.

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (15 mg, 20 mmol, 1 Äq.) und pinB-B<sup>i</sup>BuEn (**13b**, 6 mg, 20  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach zweimaligem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und erneutem Lösen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (jeweils ca. 0.6 mL) aufgenommen.

Reaktivität gegenüber Alkinen(pinB)(Me)C=C(Ph)(Bcat) (**16a/16a'**)

PinB-Bcat (**12a**, 100 mg, 407  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq), 1-Phenylpropin (61 mg, 529  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (9 mg, 12  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) werden in Toluol (10 mL) zusammengegeben. Das Gemisch wird für drei Stunden bei 80 °C gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2x10 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird **16a/16a'** als ein bräunliches Öl (146 mg, 403  $\mu\text{mol}$ , 99%) erhalten.

Hauptkomponente **16a**

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.95 (12 H, s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.06 (3 H, s,  $\text{C}(\text{Bpin})\text{CH}_3$ ), 6.81-6.84 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 6.99-7.04 (1 H, m, 4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.06-7.10 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 7.10-7.15 (2 H, m, 3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.33-7.38 (2 H, m, 2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 17.7 ( $\text{C}(\text{Bpin})\text{CH}_3$ ), 24.6 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 84.2 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 112.5 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 122.5 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 127.0 (4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.7 (3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.8 (2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 140.6 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 142 (br.,  $\text{BC}=\text{CB}$ ), 147 (br.,  $\text{BC}=\text{CB}$ ). 149.2 ( $\text{C}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**MS** (EI (GC/MS)): 362 (3)  $[\text{M}]^+$ , 305 (28), 262 (7), 220 (5), 158 (7), 143 (17), 128 (11), 115 (12), 84 (100), 69 (28).

**$m/z$**  (HR-EI<sup>+</sup>, 70 eV, GC/MS) berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{O}_4$ : 362.18433, gefunden: 362.18433  $[\text{M}]^+$ .

Nebenkomponente **16a'**

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.97 (12 H, s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.97 (3 H, s,  $\text{C}(\text{Bcat})\text{CH}_3$ ), 6.85–6.89 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 7.04-7.10 (1 H, m, 4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , überlappend), 7.11-7.15 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ , überlappend), 7.19-7.24 (2 H, m, 3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.31-7.36 (2 H, m, 2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , überlappend) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 18.5 ( $\text{C}(\text{Bcat})\text{CH}_3$ ), 24.6 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ , überlappend), 84.1 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 112.6 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 122.7 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 126.7 (4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.3 (3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 129.0 (2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 142 (br.,  $\text{BC}=\text{CB}$ ), 147 (br.,  $\text{BC}=\text{CB}$ ). 149.1 ( $\text{C}_{\text{cat}}$ ) ppm. Nicht alle Signale konnten aufgrund von Überlagerung einwandfrei zugeordnet werden.

**MS** (EI (GC/MS)): 362 (5)  $[\text{M}]^+$ , 305 (100), 291 (9), 262 (7), 220 (10), 158 (25), 143 (70), 128 (37), 115 (73), 105 (33), 84 (25), 69 (32).

**$m/z$**  (HR-EI<sup>+</sup>, 70 eV, GC/MS) berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{O}_4$ : 362.18607, gefunden: 362.18847  $[\text{M}]^+$ .

16a/16a'

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.3$  (s,  $\Delta w_{1/2} = 533$  Hz).

(neopB)(Me)C[C(Ph)(Bpin)] (**16b/16b'**)

PinB-Bneop (**12b**, 100 mg, 407  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq), 1-Phenylpropin (61 mg, 529  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (9 mg, 12  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) werden in Toluol (10 mL) zusammengegeben. Das Gemisch wird für drei Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2x10 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Nach Trocknen im HV wird **16b/16b'** als ein orangefarbenes Öl (146 mg, 410  $\mu\text{mol}$ , 98%) erhalten.

Hauptkomponente 16b

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.67$  (6 H, s,  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12 (12 H, s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.05 (3 H, s,  $\text{C}(\text{Bneop})\text{CH}_3$ ), 3.41 (4 H, s,  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.03-7.08 (1 H, m, 4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.19-7.25 (2 H, m, 3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.39-7.42 (2 H, m, 2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ).ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.1$  ( $\text{C}(\text{neop})\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.1 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 ( $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 72.0 ( $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 83.1 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 126.1 (4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.3 (3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.9 (2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 143.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 146 (br., BC=CB), 151 (br., BC=CB).ppm.

**MS** (EI (GC/MS)): 356 (0.3)  $[\text{M}]^+$ , 341 (2)  $[\text{M-Me}]^+$ , 298 (4), 283 (3), 240 (5), 213 (4), 187 (3), 169 (2), 155 (3), 143 (12), 129 (6), 116 (12), 105 (4), 84 (100), 69 (16).

**m/z** (HR-EI<sup>+</sup>, 70 eV, GC/MS) berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{O}_4$ : 341.20954, gefunden: 341.20789  $[\text{M-Me}]^+$ .

Nebenkomponente 16b'

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.64$  (6H, s,  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.16 (12H, s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.03 (3H, s,  $\text{C}(\text{Bneop})\text{CH}_3$ ), 3.43 (4H, s,  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.03-7.08 (1H, m, 4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , überlappend), 7.19-7.25 (2H, m, 3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , überlappend), 7.39-7.42 (2H, m, 2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , überlappend) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.1$  ( $\text{C}(\text{Bneop})\text{CH}_3$ ), 22.0 ( $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.1 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 ( $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 72.2 ( $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 83.3 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ), 126.1 (4- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.3 (3- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.9 (2- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 143.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ) ppm. Nicht alle Signale konnten aufgrund von Überlagerung einwandfrei zugeordnet werden.

**MS** (EI (GC/MS)): 356 (1)  $[\text{M}]^+$ , 341 (5)  $[\text{M-Me}]^+$ , 143 (13), 129 (8), 116 (100), 105 (8), 69 (42).

**m/z** (HR-EI<sup>+</sup>, 70 eV, GC/MS) berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{O}_4$ : 356.23302, gefunden: 356.23438  $[\text{M}]^+$ .

16b/16b'

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 27.6$  (s,  $\Delta w_{1/2} = 417$  Hz),  $31.4$  (s,  $\Delta w_{1/2} = 424$  Hz) ppm.

## 8.4.2. Rhodium(III)-bisborylkomplexe

 $[(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Bcat})(\text{Cl})]$  (**17b**)

$[(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$  (30 mg, 32  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und **12a** (8 mg, 32  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden unter inerten Bedingungen in DCM (8 mL) zusammengegeben und nach zweieinhalb Stunden bei  $-40^\circ\text{C}$  mit *n*-Pentan überschichtet. Nach sechzehn Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Rohprodukt wird in DCM (0.5 mL) aufgenommen und die Lösung mit *n*-Pentan (2 mL) überschichtet. Es werden wenige Einkristalle von **17b**· $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{3.53}$ · $(\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.64}$  erhalten.

**Kristallstrukturanalyse  $17b \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{3.53} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.64}$** 

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo51wo</b>	
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{Cl}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}, (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)_{3.53}, (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.64}$	
<b>Molekulargewicht</b>	1253.03 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	$a = 11.2915(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.8994(4) \text{ \AA}$	$\beta = 95.632(2)^\circ$
	$c = 23.4243(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 5764.3(2) \text{ \AA}^3$	
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, $P2_1/n$	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.444 g/cm <sup>3</sup> , 4	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.769 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
<b>Messtemperatur</b>	102(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	356179 / 20671 ( $R_{\text{int}} = 0.0443$ ) / 17785	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	20671 / 327 / 751	
<b><math>R_1</math> (<math>[I &gt; 2\sigma(I)]</math>)</b>	0.0406	
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0.0927	
<b>Restelektronendichte</b>	1.844 und $-0.753 \text{ e\AA}^{-3}$	
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (30.00°)	

 $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Bcat})(\text{Cl})]$  (**18**)

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})]$  (120 mg, 271  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) und **12a** (63.5 mg, 258  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in THF (8 mL) suspendiert. Das Gemisch wird eineinhalb Stunden in einem Eis-Wasser-Bad mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wird THF (1 mL) aufgenommen, filtriert und bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei scheidet



sich ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der Feststoff mit auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühltem *n*-Pentan (2x2 mL) gewaschen und im HV getrocknet.  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Bcat})(\text{Cl})]$  (**18**) wird als farbloser, kristalliner Feststoff (64 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 41%) erhalten.

Im Festkörper wird  $\mathbf{18} \cdot (\text{THF})_{0.5}$  beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF entfernt.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{THF}-d_8$ )  $\delta$  = 1.27 (12 H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.40-1.42 (27 H, m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.83-6.88 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 7.03-7.08 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{THF}-d_8$ )  $\delta$  = 18.5 (br. m,  $\text{PMe}_3$ ), 20.2 (br. m,  $\text{PMe}_3$ ), 25.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 82.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 111.5 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 121.5 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 150.8 ( $\text{C}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (96 MHz,  $\text{THF}-d_8$ )  $\delta$  = 38.3 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 288 Hz), 46.7 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 307 Hz) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202 MHz,  $\text{THF}-d_8$ ,  $-90^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$  = -28.3 (dt,  $J_{\text{P-P}}$  = 34.6 Hz,  $J_{\text{Rh-P}}$  = 73.6 Hz,  $^{\text{aq}}\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), -8.0 (dd,  $J_{\text{P-P}}$  = 34.6 Hz,  $J_{\text{Rh-P}}$  = 105.5 Hz,  $^{\text{ax}}\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**Smp.:** Zers.  $> 189\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**EA** berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{ClO}_4\text{P}_3\text{Rh}$ : C: 41.18, H: 7.08; gefunden: C: 41.35, H: 7.07.

#### Kristallstrukturanalyse $\mathbf{18} \cdot (\text{THF})_{0.5}$

Bezeichnung	wo53wo2	
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{ClO}_4\text{P}_3\text{Rh}, (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{0.5}$	
Molekulargewicht	648.49 g/mol	
Zellkonstanten	$a = 34.7954(11)\text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$b = 13.2910(4)\text{ \AA}$	$\beta = 90^{\circ}$
	$c = 13.5036(4)\text{ \AA}$	$\gamma = 90^{\circ}$
	$V = 6245.0(3)\text{ \AA}^3$	
Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbcn</i>	
Dichte (berechnet), Z	1.379 g/cm <sup>3</sup> , 8	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.814 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	183646 / 8329 ( $R_{\text{int}} = 0.1009$ ) / 6243	
Daten/Restraints/Parameter	8329 / 96 / 339	
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]$ )	0.0383	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0913	
Restelektronendichte	0.958 und -0.944 e $\text{\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (25.24 $^{\circ}$ )	

NMR-Versuche

$[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  (15 mg, 16  $\mu$ mol, 1 Äq.) und catB-BMeEn (**14b**, 3.5 mg, 16  $\mu$ mmol, 1 Äq) werden in THF- $d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn sowie nach 1 h, 4 h, 6 h, 19.5 h und 30 h aufgenommen.

$[(PPh_3)_3Rh(Cl)]$  (13 mg, 12  $\mu$ mol, 1 Äq.) und pinB-Bcat (**12a**, 3.5 mg, 12  $\mu$ mmol, 1 Äq) werden in  $CD_2Cl_2$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn sowie nach 4 h und 16 h aufgenommen.

$[(PMe_3)_3Rh(Cl)]$  (15 mg, 34  $\mu$ mol, 1 Äq.) und pinB-Bcat (**12a**, 8 mg, 34  $\mu$ mmol, 1 Äq) werden in THF- $d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 2 h, 4.5 h, 19 h und nach 25 h nach kurzer und nach 29 h nach zehnminütiger Ultraschallbehandlung aufgenommen.

## 8.5. Cobaltborylkomplexe

### 8.5.1. $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4(\text{Bcat})]$ (VII)

Eine Lösung von  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$ <sup>[152]</sup> (300 mg, 794  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in THF (25 mL) wird portionsweise (à 2 mL) zu einer Lösung von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**, 188.6 mg, 793  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in THF (25 mL) gegeben. Die Lösung wird für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbt sich diese von orange über gelb zu grün. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mithilfe von *n*-Pentan (20 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) (287 mg, 595  $\mu\text{mol}$ , 75 %) wird als gelbes Pulver erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz, THF- $d_8$ , -80 °C)  $\delta$  = 1.28 (36 H, virt. d,  $J$  = 4.3 Hz,  $\text{PMe}_3$ ) 6.81-6.87 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 7.00-7.06 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz, THF- $d_8$ , -80 °C)  $\delta$  = 26.9 (qd,  $J^{\text{C-P}}$  = 5, 17 Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 110.9 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 121.0 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 150.6 ( $\text{C}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (96 MHz, THF- $d_8$ , RT)  $\delta$  = 51.3 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 375 Hz) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162 MHz, THF- $d_8$ , -80 °C)  $\delta$  = -0.5 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 400 Hz) ppm.

**Smp.:** Zers. > 106 °C

**UV/Vis** (*n*-Pentan, RT):  $\lambda_{\text{max}}$  = 296, 307 (Schulter) nm.

**EA** berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{BCoO}_2\text{P}_4$ : C: 44.84, H: 8.36; berechnet für **VII**<sub>0.95</sub>·**20**<sub>0.05</sub>: C: 45.01, H: 8.27; gefunden: C: 45.38, H: 7.96. Die NMR-Analyse dieser Probe ergibt eine Verunreinigung von **VII** mit **20** von 5%.

**Kristallstrukturanalyse**

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo61wo</b>	
<b>Summenformel</b>	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> B Co O <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	
<b>Molekulargewicht</b>	482.12 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	a = 16.5562(2) Å	α = 90°
	b = 9.6965(2) Å	β = 104.284(2)°
	c = 16.1338(2) Å	γ = 90°
	V = 2510.00(7) Å <sup>3</sup>	
<b>Raumgruppe</b>	monoklin <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.276 g/cm <sup>3</sup> , 4	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.949 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>	
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	416085 / 21032 (R <sub>int</sub> = 0.0619) / 19029	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	21032 / 0 / 247	
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0213	
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.0583	
<b>Restelektronendichte</b>	0.644 und -0.532 eÅ <sup>-3</sup>	
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (25.24°)	

**8.5.2. [Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][catBMe<sub>2</sub>] (19)**

Durchführung siehe Kapitel 8.5.1.

Nach Extraktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**VII**) mit *n*-Pentan aus dem Rohprodukt bleibt ein weißlich grüner Feststoff zurück. Der Rückstand wird in THF (1 mL) aufgenommen, mit *n*-Pentan überschichtet (2 mL) und bei -40 °C gelagert. Über Nacht scheiden sich wenige grüne Kristalle von **19** ab, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = -0.23 (6 H, s, B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.98 (2 H, s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 25 Hz, CH<sub>cat</sub>), 6.11 (2 H, s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 26 Hz, CH<sub>cat</sub>), 81.16 (36 H, s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 212 Hz, (PMe<sub>3</sub>)) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 14.5 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 70 z) ppm.

**Smp.:** Zers. > 94 °C

**Kristallstrukturanalyse**

Bezeichnung	<b>wo60wo</b>	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Co P <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> B O <sub>2</sub>	
Molekulargewicht	512.19 g/mol	
Zellkonstanten	a = 12.3252(2) Å	α = 90°
	b = 15.0059(3) Å	β = 93.797(2)°
	c = 15.3526(3) Å	γ = 90°
	V = 2833.24(9) Å <sup>3</sup>	
Raumgruppe	monoklin Cc	
Dichte (berechnet), Z	1.201 g/cm <sup>3</sup> , 4	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	6.974 mm <sup>-1</sup> , CuKα	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	28291 / 5256 (R <sub>int</sub> = 0.0526) / 5119	
Daten/Restraints/Parameter	5256 / 2 / 267	
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0407	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1103	
Restelektronendichte	0.604 und -0.375 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis θ)	100% (67.68°)	

**8.5.3. [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (20)**

[(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**VII**, 100 mg, 207 μmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 49 mg, 206 μmol, 1 Äq.) werden in THF (8 mL) zusammengegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei 35 °C gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird in THF (1 mL) aufgenommen und mit *n*-Pentan (1 mL) versetzt. Dabei bildet sich ein öliger Rückstand, dieser wird über von Celite abfiltriert. Über Nacht scheidet sich ein gelblich-farbloser Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>] (**20**) wird als gelblich-farbloser Feststoff (50 mg, 78 μmol, 38%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -90 °C) δ = 1.37 (27 H, s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 8 Hz, PMe<sub>3</sub>) 6.77-6.83 (6 H, m, CH<sub>cat</sub>), 6.92-7.00 (6 H, m, CH<sub>cat</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -90 °C) δ = 22.7-23.2 (br. m, PMe<sub>3</sub>), 111.2 (CH<sub>cat</sub>), 121.1 (CH<sub>cat</sub>), 150.6 (C<sub>cat</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -90 °C) δ = -0.3 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 118 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 50 °C) δ = 1.42 (27 H, virt. q, *J* = 2.0 Hz, PMe<sub>3</sub>) 6.71-6.77 (6 H, m, CH<sub>cat</sub>), 6.81-6.86 (6 H, m, CH<sub>cat</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 50 °C) δ = 23.7-24.2 (br. m, PMe<sub>3</sub>), 110.9 (CH<sub>cat</sub>), 120.9 (CH<sub>cat</sub>), 151.0 (C<sub>cat</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 50 °C)  $\delta$  = 50.2 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 590 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 50 °C)  $\delta$  = -6.5 ( $\Delta w_{1/2}$  = 640 Hz), 0.9 ( $\Delta w_{1/2}$  = 720 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, RT)  $\delta$  = 1.69 (27 H, virt. q,  $J$  = 2.1 Hz, PMe<sub>3</sub>) 7.00-7.05 (6 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.10-7.15 (6 H, m, CH<sub>cat</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, RT)  $\delta$  = 23.7-24.1 (br. m, PMe<sub>3</sub>), 111.0 (CH<sub>cat</sub>), 120.9 (CH<sub>cat</sub>), 150.9 (C<sub>cat</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, RT)  $\delta$  = 48.0 (s,  $\Delta w_{1/2}$  = 940 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, RT)  $\delta$  = -2.8 ( $\Delta w_{1/2}$  = 1900 Hz) ppm.

**Smp.:** Zers. > 190 °C

**EA** berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>B<sub>3</sub>CoO<sub>6</sub>P<sub>3</sub>: C: 50.36, H: 6.11; gefunden: C: 50.82, H: 5.95.

#### Kristallstrukturanalyse – Multipolverfeinerung\*

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo59wo2</b>	
<b>Summenformel</b>	C <sub>27</sub> H <sub>39</sub> B <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	
<b>Molekulargewicht</b>	643.9 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	a = 9.2627(3) Å	$\alpha$ = 87.718(1)°
	b = 9.7820(2) Å	$\beta$ = 86.033(2)°
	c = 17.2892(2) Å	$\gamma$ = 78.398(2)°
	V = 1530.31(6) Å <sup>3</sup>	
<b>Raumgruppe</b>	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.3974 g/cm <sup>3</sup> , 2	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.757 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
<b>Messtemperatur</b>	80(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	1478403 / 50067 (R <sub>int</sub> = 0.0647) / 42857	
<b>Daten/Restraints/Constraints/Parameter</b>	50067 / 39 / 18 / 1370	
<b>R<sub>1</sub> [<i>I</i> &gt; 3<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.0163	
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.0454	
<b>Restelektronendichte</b>	0.36 and -0.64 eÅ <sup>-3</sup>	
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (62.67°)	

\*: Für die Multipolverfeinerung wurden lokale Symmetrien für einzelne Atome angenommen, folgende Restraints und Constraints wurden verwandt: *P<sub>v</sub>* aller Methylprotonen wurden gleich gesetzt, alle *P<sub>00</sub>* wurden auf Null gesetzt, alle  $\kappa'$ -Werte wurden auf Eins gesetzt, alle  $\kappa$ -Werte von Wasserstoffatomen wurden auf Eins gesetzt, alle C-H-Abstände wurden auf Werte aus Neutronenbeugungsanalysen gesetzt (1.077/1.082 Å).

#### 8.5.4. NMR-Versuche

[(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(Bcat)] (**XII**, 90 mg, 186  $\mu$ mol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 45 mg, 186  $\mu$ mol, 1 Äq.) werden separat in THF-*d*<sub>8</sub> (jeweils 1.2 mL) gelöst. Es werden anschließend wie unten beschrieben Aliquote abgenommen und falls nötig wird mit THF-*d*<sub>8</sub> aufgefüllt, um die erforderliche Lösungsmittelmenge zu

erreichen. In den angegebenen Abständen werden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen, zwischen den Messungen wird das Gemisch auf 40 °C erwärmt

- $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**, 0.4 mL, 2 Äq.) und  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**, 0.2 mL, 1 Äq.),  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen direkt nach Reaktionsbeginn und nach 6 h, 21 h, 26 h und 41 h.
- $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**, 0.4 mL, 1 Äq.) und  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**, 0.4 mL, 1 Äq.),  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen direkt nach Reaktionsbeginn und nach 6 h, 21 h, 26 h und 41 h. Nach 41 h wird weiteres  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**, 15 mg, 1 Äq.) hinzugefügt, weitere  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen direkt nach Reaktionsbeginn und nach 4 h, 19 h und 41 h.
- $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**, 0.2 mL, 1 Äq.) und  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**, 0.4 mL, 2 Äq.),  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen direkt nach Reaktionsbeginn und nach 6 h, 21 h, 26 h und 41 h. Nach 41 h wird  $\text{PMe}_3$  (2.5  $\mu\text{L}$ , 0.7 Äq.) hinzugefügt, weitere  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen direkt nach Zugabe und nach 4 h, 19 h und 41 h.

$[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  (20 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{B}_2\text{neop}_2$  (12 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in  $\text{THF-}d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 2.5 h, 8 h und 22 h aufgenommen.

$[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  (20 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**, 13.5 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in  $\text{THF-}d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben, NMR-Spektren werden nach 0.5 h, 4.5 h und 20 h aufgenommen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt, weitere NMR-Spektren werden nach 3 h, 5.5 h und 22 h aufgenommen, zwischen den Messungen wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt.

$[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  (20 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{pinB-Bcat}$  (**12a**, 13 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in  $\text{THF-}d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben, eine NMR-Messung wird nach etwa 30 min durchgeführt.

Aus einem im präparativen Maßstab –  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  (50 mg, 132  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{pinB-Bcat}$  (**12a**, 32.5 mg, 132  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) – durchgeführten Versuch wird kein Cobalt(I)-borylkomplex erhalten.

$[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  (20 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{catB-BMeEn}$  (**14b**, 11.5 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in  $\text{THF-}d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben, eine NMR-Messung wird nach etwa 30 min durchgeführt. Nach 20 h bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (1.5 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Nach 24 h bei -40 °C können Einkristalle von  $\text{catB-BMeEn}$  (**14b**) gefunden werden, wie eine Röntgenstrukturanalyse belegte.

Aus einem im präparativen Maßstab –  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Me})]$  (50 mg, 132  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und catB-BMeEn (**14b**, 28.5 mg, 132  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) – durchgeführten Versuch wird kein Cobalt(I)-borylkomplex erhalten.

$[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**, 15 mg, 35  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**, 9 mg, 35  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in THF- $d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben, NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 4 h und 20 h aufgenommen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im NMR-Rohr auf 50 °C erwärmt, weitere NMR-Spektren werden nach 3 h, 6 h und 22 h aufgenommen, zwischen den Messungen wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt.

$[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**, 20 mg, 42  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und pinB-Bdmab (**Va**, 11 mg, 42  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in THF- $d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 5 h aufgenommen, zwischen den Messungen wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt.

Aus einem im präparativen Maßstab –  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**, 50 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und pinB-Bdmab (**Va**, 28 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq), über Nacht bei 50 °C in Toluol – durchgeführten Versuch konnte kein Cobalt(III)-tris-borylkomplex erhalten werden.

$[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**, 20 mg, 42  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und pinB-Bcat (**12a**, 11.5 mg, 42  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq) werden in THF- $d_8$  (ca. 0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 5 h aufgenommen, zwischen den Messungen wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt.

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**, 30 mg, 46  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{PMe}_3$  (5  $\mu\text{L}$ , 49  $\mu\text{mol}$ , 1.1 Äq.) werden in THF- $d_8$  (0.6 mL) zusammengegeben.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 4 h, 7 h, 21 h, 24 h, 27 h, 42 h, 49 h und 54 h aufgenommen, zwischen den Messungen wird das Reaktionsgemisch auf 40 °C erwärmt.

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**, 13.5 mg, 21  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und Pyridin (1.7  $\mu\text{L}$ , 21  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 5 h, 8 h und 26 h aufgenommen

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**, 15 mg, 23  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $^{\text{Me}}\text{Ime}$  (3 mg, 23  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) zusammengegeben, eine NMR-Messung wird direkt nach Reaktionsbeginn durchgeführt. Es



werden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $B_2cat_2 \cdot (MeIME)_2 \cdot (C_6D_6)$  aus der NMR-Lösung isoliert.

### Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	wo70wo	
Summenformel	$C_{26} H_{32} B_2 N_4 O_4, C_6 H_6$	
Molekulargewicht	564.28 g/mol	
Zellkonstanten	$a = 7.99330(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 78.7990(10)^\circ$
	$b = 8.46750(10) \text{ \AA}$	$\beta = 83.9090(10)^\circ$
	$c = 10.92640(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 87.9110(10)^\circ$
	$V = 721.257(14) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Dichte (berechnet), Z	1.299 g/cm <sup>3</sup> , 1	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.678 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	74402 / 3042 ( $R_{int} = 0.0334$ ) / 2970	
Daten/Restraints/Parameter	3042 / 0 / 194	
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]$ )	0.0398	
$wR_2$ (alle Daten)	0.1001	
Restelektronendichte	0.431 und -0.378 e $\text{\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (67.68°)	

$[(PMe_3)_3Co(Bcat)_3]$  (**20**, 14 mg, 22  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $MeIPr$  (4 mg, 22  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden  $C_6D_6$  (0.6 mL) zusammengegeben. NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 3.5 h, 20 h und 70.5 h aufgenommen.

### 8.5.5. $[(PMe_3)_3Co(Cl)]$ als Edukt

$[(PMe_3)_3Co(Cl)]$  (50 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $KO^tBu$  (17 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in Toluol (2 mL) vorgelegt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird  $B_2cat_2$  (**III**, 37 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) zu der grünen Suspension hinzugefügt, wobei sich diese braun verfärbt. Nach einer weiteren Stunde bei Raumtemperatur wird das Gemisch über Celite filtriert, mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet und bei -40 °C gelagert. Nach drei Tagen bei dieser Temperatur können wenige, schwach rosafarbene Einkristalle von  $[Co(O^tBu)]_2[catB(O^tBu)_2]_2$  (**21**) gefunden werden.

**Kristallstrukturanalyse**

Bezeichnung	wo73wo		
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> B Co O <sub>5</sub>		
Molekulargewicht	397.17 g/mol		
Zellkonstanten	a = 13.4774(14) Å	α = 90°	
	b = 12.5097(13) Å	β = 90°	
	c = 24.7071(18) Å	γ = 90°	
	V = 4165.6(7) Å <sup>3</sup>		
Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Cmca</i>		
Dichte (berechnet), Z	1.267 g/cm <sup>3</sup> , 8		
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	6.645 mm <sup>-1</sup> , CuKα		
Messtemperatur	100(2) K		
Reflexe gem./unab./beob.	49364 / 1925 (R <sub>int</sub> = 0.1400) / 1414		
Daten/Restraints/Parameter	1925 / 0 / 138		
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0830		
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.2235		
Restelektronendichte	2.019 und -0.269 eÅ <sup>-3</sup>		
Vollständigkeit (bis θ)	100% (66.60°)		

[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co(Cl)] (50 mg, 155 μmol, 1 Äq.) und KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 155 μmol, 1 Äq.) werden in Toluol (2 mL) vorgelegt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**II**, 39 mg, 155 μmol, 1 Äq.) zu der grünen Suspension gegeben, wobei sich diese braun verfärbt. Nach einer weiteren Stunde bei Raumtemperatur wird die Suspension über Celite filtriert, mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet und bei -40 °C gelagert. Nach drei Tagen bei dieser Temperatur können wenige blau-grüne Einkristalle von K<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>6</sub>]·B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (**22·II**·(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>0.5</sub>) gefunden werden.

**Kristallstrukturanalyse**

Bezeichnung	wo72wo	
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> B Co K O <sub>5</sub> , (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>0.5</sub>	
Molekulargewicht	479.39 g/mol	
Zellkonstanten	a = 10.7558(5) Å	α = 112.745(5)°
	b = 10.8230(6) Å	β = 97.538(4)°
	c = 13.2694(9) Å	γ = 107.107(4)°
	V = 1307.92(14) Å <sup>3</sup>	
Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
Dichte (berechnet), Z	1.217 g/cm <sup>3</sup> , 8	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.840 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	10295 / 10295 (R <sub>int</sub> nicht bestimmt, da verzwilligt) / 8875	
Daten/Restraints/Parameter	10295 / 7 / 295	
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0567	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1678	
Restelektronendichte	1.314 und -0.943 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis θ)	100% (θ = 25.24°)	

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  (50 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (17 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in Toluol (2 mL) vorgelegt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird eine Suspension von  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**, 74 mg, 310  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) in Toluol (0.5 mL) zu der grünen Suspension hinzugefügt, wobei sich diese braun verfärbt. Nach eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur wird das Gemisch über Celite filtriert, mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet und bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Nach zwei Tagen bei dieser Temperatur können wenige farblose und blaue Einkristalle gefunden werden, es handelte sich um  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**) und  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$ .

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  (50 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (17 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in Toluol (2 mL) vorgelegt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird eine Lösung von  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**, 74 mg, 310  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) in Toluol (0.5 mL) zu der grünen Suspension hinzugefügt, wobei sich diese braun verfärbt. Nach eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur wird das Gemisch über Celite filtriert, mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet und bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Es kann kein Produkt erhalten werden.

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  (50 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.),  $\text{PMe}_3$  (19  $\mu\text{L}$ , 186  $\mu\text{mol}$ , 1.2 Äq.) und  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (17 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in Toluol (2 mL) vorgelegt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (**III**, 37 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) zu der grünen Suspension hinzugefügt, wobei ein türkisfarbenes Öl in einer braunen Lösung entsteht. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird das Gemisch über Celite filtriert, die erhaltene grün-gelbe Lösung mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet und bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Da nach zwei Tagen kein Feststoff erhalten wird, werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und NMR-Spektren aufgenommen. Diese zeigen neben Verunreinigungen  $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{Bcat})]$  (**VII**) und  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Bcat})_3]$  (**20**).

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  (50 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.),  $\text{PMe}_3$  (19  $\mu\text{L}$ , 186  $\mu\text{mol}$ , 1.2 Äq.) und  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (17 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) werden in Toluol (2 mL) vorgelegt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**, 37 mg, 155  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) zu der grünen Suspension hinzugefügt, wobei sich diese braun verfärbt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird das Gemisch über Celite filtriert, die Lösung mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet und bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Nach einer Nacht bei dieser Temperatur können wenige blaue Einkristalle von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})]$  gefunden werden. Die überstehende Lösung wird abgenommen, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und NMR-Spektren vom Rückstand aufgenommen. Alle flüchtigen Bestandteile werden erneut im HV entfernt, der Rückstand wird mit *n*-Pentan (1.5 mL) filtriert und über Celite extrahiert und das Filtrat bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Nach einer Nacht bei dieser Temperatur können wenige farblose Einkristalle von  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (**II**) gefunden werden. Es kann kein Borylkomplex erhalten werden.

## 8.6. Lineare und $\mu$ -borylverbrückte Kupfer(I)-Borylkomplexe

### 8.6.1. [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>))

In einem 5-mL-Rollrandgläschen wird zu einer Suspension von [(IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (50 mg, 95  $\mu$ mol, 1 Äq.) in Toluol (2 mL) festes B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 26 mg, 95  $\mu$ mol) hinzugefügt und mit Toluol (0.5 mL) nachgespült. Das gelbe Reaktionsgemisch wird für eine Minute im Dunkeln bei Raumtemperatur geschüttelt. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan gewaschen (2x1 mL) und der Feststoff im Dunkeln im HV getrocknet. [(IDipp)Cu-Bcat] (**13**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)) wird als farbloses, kristallines Pulver (50 mg, 88  $\mu$ mol, 93%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 1.10 (12 H, d,  $J$  = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 (12 H, d,  $J$  = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.11 (3 H, s, PhMe), 2.63 (4 H, sept.,  $J$  = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.24 (2 H, s, NHC), 6.69-6.71 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.01-7.03 (3 H, m, PhMe), 7.05-7.08 (4 H, m, *para*-CH<sub>Ar</sub>, CH<sub>cat</sub>, überlappend), 7.12-7.15 (2 H, m, PhMe), 7.19 (4 H, virt. t,  $J$  = 7.74 Hz, *meta*-CH<sub>Ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 21.4 (PhMe), 23.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 111.6 (CH<sub>cat</sub>), 120.7 (CH<sub>cat</sub>), 122.2 (NHC), 124.2 (*meta*-CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (PhMe), 128.6 (PhMe), 129.3 (PhMe), 130.5 (*para*-CH<sub>Ar</sub>), 135.0 (*ipso*-C<sub>Ar</sub>), 137.9 (PhMe), 145 (*ortho*-C<sub>Ar</sub>), 149.8 (C<sub>cat</sub>), 186.0 (NCN) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 44.8 (br. s,  $\Delta w_{1/2}$  = 866 Hz) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>BCuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**13**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)): C: 72.44, H: 7.30, N: 4.22; gefunden: C: 72.34, H: 7.28, N: 4.95.

**Smp.:** Zers. > 104 °C.

**Kristallstrukturanalyse**

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo11wo</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> B Cu N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	663.15 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	a = 12.7448(3) Å      α = 90°
	b = 15.2081(3) Å      β = 92.900(2)°
	c = 18.8665(4) Å      γ = 90°
	V = 3652.1(2) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.206 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.633 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur</b>	102(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	264899 / 7184 (R <sub>int</sub> = 0.0998) / 5785
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	7184 / 0 / 424
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0368
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.0970
<b>Restelektronendichte</b>	0.514 and -0.253 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (26.00°)

**8.6.2.    [((IDipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-Bcat)][Bcat<sub>2</sub>] ([24][Bcat<sub>2</sub>)]**

In 5-mL-Rollrandgläschen werden [((IDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu)] (50 mg, 95 μmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 26 mg, 95 μmol) jeweils in THF (1 mL) gelöst und zusammengegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird für eine Minute im Dunkeln bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan gewaschen (2x1 mL) und der Feststoff im Dunkeln im HV getrocknet. [((IDipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-Bcat)][Bcat<sub>2</sub>] ([**24**][Bcat<sub>2</sub>]) wird als farbloses, kristallines Pulver (30 mg, 24 μmol, 26%) erhalten.

Im Festkörper wird [**24**][Bcat<sub>2</sub>]·(THF)<sub>2</sub> beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF entfernt. Aufgrund der starken Verbreiterung und Überlagerung können die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht zugeordnet werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 0.99 (d), 1.15 (d), 2.47 (sept.), 6.17-6.19 (m), 6.13-6.19 (m), 6.29-6.35 (m), 6.65-6.73 (br. m), 6.79-6.84 (m), 7.28 (virt. d), 7.5 (s, virt. t, überlagernd) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 14.8 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 25 Hz) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>72</sub>H<sub>84</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C: 69.17, H: 6.77, N: 4.48; gefunden: C: 69.68, H: 7.33, N: 5.17.

**Smp.:** Zers. > 155 °C.

**Kristallstrukturanalyse [24][Bcat<sub>2</sub>](THF)<sub>2</sub>**

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo18wo</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>79.41</sub> H <sub>77.18</sub> B <sub>0.70</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1.70</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	1380.47 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	a = 12.7439(3) Å      α = 90° b = 16.1684(3) Å      β = 92.899(2)° c = 35.7799(8) Å      γ = 90° 7363.0(3) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1,245 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	1.154 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur</b>	100(2)
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	127100 / 15279 (R <sub>int</sub> = 0.0605) / 13120
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	15279 / 0 / 927
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0622
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1537
<b>Restelektronendichte</b>	0.742 und -1.053 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (67.68°)

**8.6.3. [(SIDipp)Cu-Bcat] (25)**

## Methode A

In einem 5-mL-Rollrandgläschen wird zu einer Suspension von [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (50 mg, 95 μmol, 1 Äq.) in Toluol (2 mL) festes B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 23 mg, 95 μmol, 1 Äq.) hinzugefügt und mit Toluol (0.5 mL) nachgespült. Das gelbe Reaktionsgemisch wird für eine Minute im Dunkeln bei Raumtemperatur geschüttelt und nach einer Stunde bei -40 °C mit *n*-Pentan überschichtet. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan gewaschen (2x1 mL) und der Feststoff im Dunkeln im HV getrocknet. [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) wird als farbloser, kristalliner Feststoff (40 mg, 70 μmol 74%) erhalten.

Im Festkörper wird **25**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes Toluol entfernt.

## Methode B

In einem silylierten 5-mL-Rollrandgläschen werden [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (50 mg, 95 μmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 23 mg, 95 μmol, 1 Äq.) in über Kalium getrockneten THF (2 mL) zusammengegeben, für eine Minute im Dunkeln bei Raumtemperatur geschüttelt und mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet.

Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**) wird als farbloser, kristalliner Feststoff (15 mg, 26 µmol 27%) erhalten.

Im Festkörper wird **25**·(THF)<sub>2</sub> beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF entfernt.

#### Analytik

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 1.35 (12 H, d, *J* = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (12 H, d, *J* = 6.9 Hz, CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.23 (4 H, sept., *J* = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.01 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.65-6.69 (2 H, m, 4,5-CH<sub>cat</sub>), 6.77-6.82 (2 H, m, 3,6-CH<sub>cat</sub>), 7.26 (4 H, virt. d, *J* = 7.9 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.34 (2 H, virt. dd, *J* = 7.7, 8.3 Hz, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.1 (CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.6 (NCH<sub>2</sub>), 111.3 (3,6-CH<sub>cat</sub>), 120.7 (4,5-CH<sub>cat</sub>), 124.9 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 130.0 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 136.0 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 147.8 (*ortho*-C<sub>dipp</sub>), 149.9 (1,2-C<sub>cat</sub>), 207.2 (NCN) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (161 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 44.8 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 930 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 1.20 (12 H, d, *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.56 (12 H, d, *J* = 7.0 Hz, CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.03 (4 H, sept., *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.14 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.64-6.71 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>), 6.99-7.04 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.05 (4 H, virt. d, *J* = 7.4 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.11-7.20 (2 H, überlappend mit C<sub>6</sub>HD<sub>5</sub>-Signal, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 45 (s, Δ*w*<sub>1/2</sub> = 1700 Hz) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>BCuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C: 69.16, H: 7.39, N: 4.89; gefunden: C: 69.34, H: 7.40, N: 5.14.

**Smp.:** Zers. > 98 °C.

**Kristallstrukturanalysen**

Bezeichnung	wo25wo	wo58wo
<b>Kristallisation</b>	PhMe/ <i>n</i> -Pentan, -40 °C	THF/ <i>n</i> -Pentan, -40 °C, silyliertes Glas
<b>Summenformel</b>	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> B Cu N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> B Cu N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	665.17 g/mol	717.25 g/mol
<b>a</b>	12.8409(3) Å	12.2601(1) Å
<b>b</b>	15.4482(4) Å	2.7607(2) Å
<b>c</b>	18.6938(5) Å	28.5797(2) Å
<b>α</b>	90°	100.059(1)°
<b>β</b>	91.810(2)°	93.390(1)°
<b>γ</b>	90°	116.915(1)°
<b>Volumen</b>	3706.42(16) Å <sup>3</sup>	V = 3876.67(8) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1,192 g/cm <sup>3</sup> , 4	1.229 g/cm <sup>3</sup> , 2
<b>μ, Wellenlänge</b>	0.624 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	1.114 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$
<b>Messtemperatur</b>	100(2)	100(2)
<b>Reflexe gem.</b>	208187	232238
<b>Reflexe unab.</b>	11394	16354
<b>Reflexe beob.</b>	8246	15215
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0852	0.0368
<b>Daten</b>	11394	16354
<b>Restraints</b>	0	0
<b>Parameter</b>	424	915
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0433	0.0382
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1111	0.1077
<b>Restelektronendichte</b>	0.514 und -0.281 eÅ <sup>-3</sup>	0.440 und -0.450 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (25.24°)	100% (67.68°)

**8.6.4. [((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-Bcat)][Bcat<sub>2</sub>]·[((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-H)][Bcat<sub>2</sub>] ([26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>][Bcat<sub>2</sub>])**

## Methode A

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (50 mg, 95 μmol, 1 Äq.) und B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 23 mg, 95 μmol, 1 Äq.) in THF (2 mL) vermischt und nach einer Stunde bei -40 °C mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [26<sub>x</sub>27<sub>y</sub>][Bcat<sub>2</sub>] wird als farbloses Produktgemisch (20 mg, 16 μmol, 34% bezogen auf Kupfer) erhalten.



## Methode B

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 50 mg, 88  $\mu$ mol, 1 Äq.) und catB-O<sup>t</sup>Bu (14.4 mg, 88  $\mu$ mol, 1 Äq.) in THF (2 mL) gemischt. Über Nacht bei Raumtemperatur entstehen die ersten farblosen Kristalle, durch Abkühlen auf -40 °C wird mehr kristalliner Feststoff gebildet. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [**26**<sub>x</sub>**27**<sub>y</sub>][Bcat<sub>2</sub>] wird als farbloses Produktgemisch (13 mg, 10  $\mu$ mol, 23% bezogen auf Kupfer) erhalten.

## Analytik

Die erhaltenen NMR-Daten zeigen eine komplexe Mischung aus verschiedenen Komponenten. Es können der Hydrid-Komplex [**27**][Bcat<sub>2</sub>], der lineare Komplex **25** und [(SIDipp)Cu(Bcat<sub>2</sub>)] (**28**) identifiziert werden. Unter denselben Bedingungen beschrieben in Methode A konnte eine Probe nur bestehend aus dem Hydrid-Komplex [**27**][Bcat<sub>2</sub>] erhalten werden. Im Festkörper werden verschiedene Mengen co-kristallisiertes THF beobachtet werden. Durch Trocknen im HV kann dieses entfernt werden.

**28**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 1.20 (12 H, br. d,  $J$  = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (12 H, d,  $J$  = 6.9 Hz, CH(C'<sup>3</sup>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.08 (4 H, sept.,  $J$  = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.08 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.04-6.09 (4 H, m, CH<sub>cat</sub>), 6.31-6.35 (4 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.24 (4 H, virt. d,  $J$  = 8.0 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.32-7.44 (2 H, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 23.9 (CH(C'<sup>3</sup>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.8 (NCH<sub>2</sub>), 109.1 (CH<sub>cat</sub>), 118.4 (CH<sub>cat</sub>), 125.5 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 130.8 (br., *para*-CH<sub>dipp</sub>), 135.5 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 147.6 (*ortho*-CH<sub>dipp</sub>), 150 (C<sub>cat</sub>), 202 (NCN, HMQC) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (161 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 14.4 ( $\Delta w_{1/2}$  = 28 Hz) ppm.

[**27**][Bcat<sub>2</sub>] und [**26**][Bcat<sub>2</sub>]

**EA** berechnet für C<sub>72</sub>H<sub>88</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ([**26**][Bcat<sub>2</sub>]): C: 68.95, H: 7.07, N: 4.47; berechnet für [**26**<sub>0.77</sub>**27**<sub>0.23</sub>][Bcat<sub>2</sub>]: C: 69.09, H: 7.15, N: 4.55; gefunden: C: 69.09, H: 7.56, N: 5.10. [**26**<sub>0.77</sub>**27**<sub>0.23</sub>][Bcat<sub>2</sub>] liegt in der vermessenen Probe laut NMR-Daten vor.

**Smp.:** Zers. >182 °C.

## Kristallstrukturanalysen wo23wo

Zusammensetzung	260.92/270.08•Bcatz*	260.61/270.39•Bcatz	260.54/270.46•Bcatz	260.47/270.53•Bcatz
Summenformel	C <sub>59.55</sub> H <sub>79.70</sub> B <sub>0.92</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1.85</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub>	C <sub>57.22</sub> H <sub>77.55</sub> B <sub>0.61</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1.11</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2.89</sub>	C <sub>57.07</sub> H <sub>77.86</sub> B <sub>0.53</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1.03</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2.97</sub>	C <sub>56.82</sub> H <sub>77.88</sub> B <sub>0.47</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>0.94</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>3.03</sub>
Molekulargewicht	1245.22 g/mol	1416.23 g/mol	1412.64 g/mol	1409.61 g/mol
a	14.2111(2) Å	14.2165(2) Å	14.1962(2) Å	14.2060(3) Å
b	27.3415(4) Å	27.4020(3) Å	27.4554(5) Å	27.4839(6) Å
c	19.9419(4) Å	19.8037(3) Å	19.7454(4) Å	19.7334(6) Å
α	90°	90°	90°	90°
β	98.806(2)°	98.970(1)°	98.840(2)°	98.996(3)°
γ	90°	90°	90°	90°
Volumen	7657.1(2) Å <sup>3</sup>	7620.4(2) Å <sup>3</sup>	7604.6(2) Å <sup>3</sup>	7609.9(3) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	monoklin, <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	monoklin, <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	monoklin, <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
Dichte (ber.), Z	1.080 Mg/m <sup>3</sup> , 4	1.234 Mg/m <sup>3</sup> , 4	1.234 Mg/m <sup>3</sup> , 4	1.230 Mg/m <sup>3</sup> , 4
μ, Wellenlänge	0.602 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>	0.615 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>	0.617 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>	0.615 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>
Messtemperatur	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Reflexe gem.	212233	459236	468908	269724
Reflexe unab.	15648	22440	18344	22072
Reflexe beob.	11669	18283	13700	15249
R <sub>int</sub>	0.0930	0.0552	0.0836	0.0830
Daten	15648	22440	18344	22072
Restraints	0	150	10	120
Parameter	792	1218	1064	1064
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0654	0.0548	0.0510	0.0578
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1492	0.1272	0.1310	0.1351
Restelektronen- dichte	0.836 und -0.701 e.Å <sup>-3</sup>	0.569 und -0.779 e.Å <sup>-3</sup>	0.655 und -0.559 e.Å <sup>-3</sup>	0.679 und -0.625 e.Å <sup>-3</sup>
Vollst. (bis θ)	100% (25.24°)	100% (25.24°)	100% (25.24°)	100% (25.24°)

\*: SQUEEZE

Zusammensetzung	26 <sub>0.30</sub> /27 <sub>0.70</sub> •Bcat <sub>2</sub>	26 <sub>0.27</sub> /27 <sub>0.73</sub> •Bcat <sub>2</sub>	26 <sub>0.25</sub> /27 <sub>0.75</sub> •Bcat <sub>2</sub> *	26•Bcat <sub>2</sub> **
Summenformel	C <sub>55.80</sub> H <sub>77.20</sub> B <sub>0.30</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>0.60</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>3.19</sub>	C <sub>55.62</sub> H <sub>77.08</sub> B <sub>0.27</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>0.54</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>3.23</sub>	C <sub>55.49</sub> H <sub>77.77</sub> B <sub>0.25</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>0.50</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>0.75</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>76</sub> B Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	1401.33 g/mol	1400.40 g/mol	1219.62 g/mol	1254.16 g/mol
a	14.2271(1) Å	14.2336(4) Å	14.2304(2) Å	22.6407(4) Å
b	27.6032(4) Å	27.6364(6) Å	27.6836(4) Å	27.3180(5) Å
c	19.6178(3) Å	19.6273(6) Å	19.5672(3) Å	26.1924(5) Å
α	90°	90°	90°	90°
β	99.1440(10)°	99.109(2)°	98.543(2)°	109.270(2)°
γ	90°	90°	90°	90°
Volumen	7606.27(17) Å <sup>3</sup>	7623.3(4) Å <sup>3</sup>	7622.9(2) Å <sup>3</sup>	15292.3(5) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	monoklin, P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	monoklin, P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	monoklin, P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	monoklin, P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c
Dichte (ber.), Z	1.224 Mg/m <sup>3</sup> , 4	1.220 Mg/m <sup>3</sup> , 4	1.063 Mg/m <sup>3</sup> , 4	1.089 Mg/m <sup>3</sup> , 8
μ	1.124 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	1.121 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	1.032 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	0.603 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>
Messtemperatur	100(2)	100(2)	102(2)	100(2)
Reflexe gem.	178654	147899	135183	1220702
Reflexe unab.	15883	15886	15850	37955
Reflexe beob.	14237	13747	12347	27799
R <sub>int</sub>	0.0583	0.0682	0.0635	0.0886
Daten	15883	15886	15850	37955
Restraints	120	234	84	50
Parameter	1064	1052	829	1631
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0505	0.0524	0.0472	0.0661
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1379	0.1362	0.1417	0.1688
Restelektro-nen-dichte	0.610 und -0.664 e.Å <sup>-3</sup>	0.919 und -0.661 e.Å <sup>-3</sup>	0.426 und -0.549 e.Å <sup>-3</sup>	1.063 und -0.776 e.Å <sup>-3</sup>
Vollst. (bis θ)	100% (67.68°)	100% (67.68°)	100% (67.68°)	100% (28.00°)

\*: SQUEEZE, \*\*: zwei Formeleinheiten pro asymmetrischer Einheit

[27][Bcat<sub>2</sub>]

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = -4.38 (1 H, s, Cu<sub>2</sub>H), 1.00 (24 H, d, *J* = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (24 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.96 (8 H, sept., *J* = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.96 (8 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.24-6.26 (4 H, m, CH<sub>cat</sub>), 6.28-6.31 (4 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.19 (8 H, virt. d, *J* = 7.8 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.33-7.36 (4 H, virt. t, *J* = 7.8 Hz, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 23.7 (CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.9 (NCH<sub>2</sub>), 108.1 (CH<sub>cat</sub>), 117.2 (CH<sub>cat</sub>), 125.3 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 130.6 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 135.2 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 147.4 (*ortho*-C<sub>dipp</sub>), 153.7 (C<sub>cat</sub>), 202.0 (NCN) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (161 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 14.9 (Δ*w*<sub>1/2</sub> = 27 Hz) ppm.

EA berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>85</sub>BCu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C: 69.76, H: 7.54, N: 4.93; gefunden: C: 69.66, H: 7.43, N: 5.26.

Smp.: Zers. >210 °C.

**Kristallstrukturanalyse**

Bezeichnung	wo24wo	wo36wo
Summenformel	C <sub>57</sub> H <sub>77</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>57</sub> H <sub>77</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> ,
Molekulargewicht	1280.47 g/mol	1136.26 g/mol
a	17.6800(5) Å	14.23570(10) Å
b	14.9910(4) Å	27.7034(2) Å
c	12.9933(5) Å	19.56980(10) Å
α	90°	90°
β	90°	99.1360(10)°
γ	90°	90°
Volumen	3443.8(2) Å <sup>3</sup>	7619.98(9) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	orthorhombisch <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Dichte (berechnet), Z	1.235 Mg/m <sup>3</sup> , 2	7619.98(9) Mg/m <sup>3</sup> , 4
μ, Wellenlänge	1.174 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	0.991 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>
Messtemperatur	100(2)	100(2)
Reflexe gem.	85836	174259
Reflexe unab.	7195	15892
Reflexe beob.	6547	14690
R <sub>int</sub>	0.0755	0.0404
Daten	7195	15892
Restraints	0	0
Parameter	403	714
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0330	0.0368
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0821	0.0998
Restelektronendichte	0.278 und -0.420 e.Å <sup>-3</sup>	0.632 und -0.542 e.Å <sup>-3</sup>
Vollständigkeit (bis θ)	100% (67.68°)	99% (76.50°)

**8.6.5. catB-O<sup>t</sup>Bu**

CatB-Cl (200 mg, 1.30 mmol, 1 Äq.) und KO<sup>t</sup>Bu (145.4 mg, 1.30 mmol, 1 Äq.) werden in THF (6 mL) vermischt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird das Gemisch über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. CatB-O<sup>t</sup>Bu wird als farbloses Öl (120 mg, 0.63 mmol, 49%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 1.47 (9 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.92-6.98 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>), 7.02-7.09 (2 H, m, CH<sub>cat</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 22.3 (Δ*w*<sub>½</sub> = 91 Hz) ppm.

8.6.6. [K(18-K-6)][Bcat<sub>2</sub>]

B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 12.5 mg, 53 µmol, 1 Äq.) und [K(18-K-6)][O<sup>t</sup>Bu]<sup>[102]</sup> (20 mg, 53 µmol, 1 Äq.) werden in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (1:1, je 0.5 mL) suspendiert. Nach fünf Minuten bei Raumtemperatur wird das Gemisch über Glaswolle filtriert. Über Nacht bei Raumtemperatur fällt ein farblos, kristalliner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [K(18-K-6)][Bcat<sub>2</sub>] wird als farbloser Feststoff (16 mg, 30 µmol, 57%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 3.52 (24 H, s, 18-K-6), 6.34-6.42 (8 H, m, CH<sub>cat</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 71.0 (18-K-6), 108.1 (CH<sub>cat</sub>), 117.2 (CH<sub>cat</sub>), 153.9 (C<sub>cat</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 15.0 (Δ*w*<sub>1/2</sub> = 17 Hz) ppm.

EA berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>BK<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: C: 54.35, H: 6.08; gefunden: C: 54.35, H: 5.89.

Smp.: 169 °C.

## Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	wo40wo	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> K O <sub>6</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub>	
Molekulargewicht	530.40 g/mol	
Zellkonstanten	a = 7.96260(10) Å	α = 90°
	b = 20.3001(3) Å	β = 97.697(2)°
	c = 16.0987(3) Å	γ = 90°
	V = 2578.77(7) Å <sup>3</sup>	
Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Dichte (berechnet), Z	1.366 g/cm <sup>3</sup> , 4	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	2.274 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	60432 / 5376 (R <sub>int</sub> = 0.0592) / 4885	
Daten/Restraints/Parameter	5376 / 0 / 325	
R <sub>1</sub> ([I > 2σ(I)])	0.0317	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0841	
Restelektronendichte	0.219 und -0.375 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis θ)	100% (67.68°)	

### 8.6.7. $[\text{nBu}_4\text{N}](\text{Bcat}_2)^{[197]}$

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 0.92 (12 H, t,  $J$  = 7.6 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (8 H, virt. sext.,  $J$  = 7.6 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.97 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.10-3.20 (8 H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 6.33-6.49 (8 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 20.4 ( $\text{CH}_2$ ), 24.5 ( $\text{CH}_2$ ), 58.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 108.3 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 117.6 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 153.7 ( $\text{C}_{\text{cat}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (96 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 15.0 ( $\Delta w_{1/2}$  = 16 Hz) ppm.

### 8.6.8. $[\text{((SIDipp)Cu)}_2(\mu\text{-Bcat})][\text{BF}_4]$ (**[26]** $[\text{BF}_4]$ )

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**, 30 mg, 45  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$  (7.4 mg, 45  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in THF (3 mL) gemischt. Nach einer Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wird die Lösung mit *n*-Pentan überschichtet, wodurch sich über Nacht bei Raumtemperatur ein farbloser kristalliner Feststoff abscheidet. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. **[26]** $[\text{BF}_4]$  wird als farbloser Feststoff (3 mg, 3  $\mu\text{mol}$ , 12%) erhalten.

Die erhaltenen NMR-Daten passen zu den Literaturwerten.<sup>[168]</sup>

### 8.6.9. $[\text{((SIDipp)Cu)}_2(\mu\text{-Bcat})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**[26]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ )

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden  $[(\text{SIDipp})\text{Cu-Bcat}]$  (**25**, 30 mg, 53  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (24 mg, 26  $\mu\text{mol}$ , 0.5 Äq.) in Toluol (1.5 mL) gemischt und mit *n*-Pentan überschichtet. Über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  scheidet sich ein farbloses Öl ab, welches über einen Zeitraum von drei Tagen einen schwach gelben Feststoff bildet. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. **[26]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wird als farbloser Feststoff (16 mg, 9  $\mu\text{mol}$ , 36%) erhalten.

Im Festkörper werden **[26]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.5}$  (wo52wo1) und **[26]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})$  (wo56wo) beobachtet. Durch Trocknen im HV kann co-kristallisiertes *n*-Pentan entfernt werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 1.02 (24 H, d,  $J$  = 6.6 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.20 (24 H, d,  $J$  = 6.6 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.90 (8 H, br. Sept.,  $J$  = 6.6 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.95 (8 H, s,  $\text{NCH}_2$ ), 6.75-6.80 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 6.93-6.98 (2 H, br. m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 7.00 (8 H, virt. d,  $J$  = 7.7 Hz, *meta*- $\text{CH}_{\text{dipp}}$ ), 7.11 (4 H, virt. t,  $J$  = 7.7 Hz, *para*- $\text{CH}_{\text{dipp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 23.7 (CH( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>), 26.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.7 (NCH<sub>2</sub>), 113.2 (CH<sub>cat</sub>), 122.4 (CH<sub>cat</sub>), 125 (*ipso*-C<sub>BArF</sub>), 125.4 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 130.6 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 134.4 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 137.2 (br. d,  $J$  = 244 Hz, *meta*-CF), 139.1 (br. d,  $J$  = 250 Hz, *para*-CF), 147.0 (*ortho*-C<sub>dipp</sub>), 148.9 (C<sub>cat</sub>), 149.0 (br. d,  $J$  = 243 Hz, *ortho*-CF), 200.8 (NCN) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (96 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = -16.1 ( $\Delta w_{1/2}$  = 16 Hz) ppm.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (471 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = -167.6 (br. t,  $J$  = 18 Hz), -164.2 (t,  $J$  = 20 Hz), -131.8 (br. s) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>84</sub>H<sub>80</sub>BCu<sub>2</sub>F<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C: 59.13, H: 4.73, N: 3.28; gefunden: C: 59.29, H: 4.75, N: 3.38.

**Smp.:** Zers. >181 °C.

#### Kristallstrukturanalyse [26][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] $\cdot$ (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>0.5</sub> und [26][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] $\cdot$ (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)

Bezeichnung	wo52wo1	wo56wo
<b>Summenformel</b>	C <sub>60</sub> H <sub>80</sub> B Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>24</sub> B F <sub>20</sub> , (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>0.5</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>80</sub> B Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>24</sub> B F <sub>20</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	1742.29 g/mol	1778.36 g/mol
<b>a</b>	13.8781(4) Å	13.6640(12) Å
<b>b</b>	17.2696(4) Å	16.2979(11) Å
<b>c</b>	18.4287(4) Å	19.873(2) Å
<b><math>\alpha</math></b>	101.192(2)°	92.994(7)°
<b><math>\beta</math></b>	93.354(2)°	100.274(8)°
<b><math>\gamma</math></b>	107.344(2)°	90.293(6)°
<b>Volumen</b>	4103.73(18) Å <sup>3</sup>	4348.2(7) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	triklin, $P\bar{1}$	triklin, $P\bar{1}$
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.410 g/cm <sup>3</sup> , 2	1.358 g/cm <sup>3</sup> , 2
<b><math>\mu</math>, Wellenlänge</b>	0.614 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	1.396 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$
<b>Messtemperatur</b>	100(2)	102(2) K
<b>Reflexe gem.</b>	242732	85507
<b>Reflexe unab.</b>	16771	15866
<b>Reflexe beob.</b>	14834	9591
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0968	0.1344
<b>Daten</b>	16771	15866
<b>Restraints</b>	52	0
<b>Parameter</b>	1088	1090
<b>R<sub>1</sub> (<math> I  &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0.0454	0.0837
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1242	0.2576
<b>Restelektronendichte</b>	1.011 und -0.948 eÅ <sup>-3</sup>	1.809 und -0.818 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (25.24°)	100% (67.68°)

**8.6.10. [(SIDipp)Cu-OEt<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (29)**

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 30 mg, 53 mmol, 1 Äq.) und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (49 mg, 53 mmol, 1 Äq.) in Diethylether (2.5 mL) gemischt. Nach einer Nacht bei -40 °C wird die Lösung mit *n*-Pentan überschichtet, wodurch sich über Nacht bei -40 °C ein farbloser kristalliner Feststoff abscheidet. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [(SIDipp)Cu-OEt<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**29**) wird als farbloser Feststoff (42 mg, 35 µmol, 67%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 1.11 (6 H, t, *J* = 6.9 Hz, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (12 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (12 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.17 (4 H, sept., *J* = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.38 (4 H, q, *J* = 7.0 Hz, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.14 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 7.35 (4 H, virt. d, *J* = 7.7 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.43 (2 H, virt. dd, *J* = 7.0, 8.4 Hz, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 15.7 (O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.6 (NCH<sub>2</sub>), 66.3 (O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 125.5 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 130.6 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 136.1 (*ipso*-C<sub>ARF</sub>), 136.6 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 137.1 (br. m, *J* = 348 Hz, *meta*-CF), 139.1 (br. d, *J* = 253 Hz, *para*-CF), 148.0 (*ortho*-C<sub>dipp</sub>), 149.1 (br. d, *J* = 243 Hz, *ortho*-CF), 203.6 (NCN) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = -16.1 (Δ*w*<sub>1/2</sub> = 19 Hz) ppm.

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (471 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = -167.6 (br. t, *J* = 19 Hz), -164.1 (t, *J* = 21 Hz), -131.8 (br. s) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>56</sub>BCuF<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C: 54.96, H: 4.45, N: 2.21; gefunden: C: 55.27-53.96, H: 4.77-4.11, N: 2.45-1.48. Wiederholte Versuche, eine passende Elementaranalyse zu erhalten, brachten nicht das gewünschte Ergebnis.

**Smp.:** 166-173 °C.



**Kristallstrukturanalyse**

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo9ck</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> Cu N <sub>2</sub> O, C <sub>24</sub> B F <sub>20</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	1207.30 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	a = 12.7124(12) Å      α = 102.633(13)° b = 12.8795(16) Å      β = 101.068(12)° c = 16.949(3) Å      γ = 91.661(9)° V = 2650.2(7) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.513 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	1.592 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	44503 / 9656 (R <sub>int</sub> = 0.1013) / 6695
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	9656 / 0 / 731
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0968
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.2789
<b>Restelektronendichte</b>	1.567 and -0.712 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (68.00°)

**8.6.11. [((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-Bcat)][catB-BPh<sub>3</sub>] ([26][catB-BPh<sub>3</sub>])**

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [((SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 30 mg, 53 μmol, 1 Äq.) und BPh<sub>3</sub> (56 mg, 24 μmol, 0.5 Äq.) in Toluol (1.5 mL) gemischt, wobei eine trübe Suspension entsteht. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farbloser kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [26][catB-BPh<sub>3</sub>] wird als farbloser Feststoff (16 mg, 12 μmol, 51%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 0.99 (24 H, d, *J* = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (24 H, d, *J* = 6.7 Hz, CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.85 (8 H, sept., *J* = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.80 (8 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.63 (3 H, virt. tt, *J* = 1.4, 7.3 Hz, *para*-CH<sub>Ph</sub>), 6.72-6.76 (2 H, m, (CH<sub>cat</sub>)<sub>Ph3B</sub>), 6.76 (6 H, virt. t, *J* = 7.4 Hz, *meta*-CH<sub>Ph</sub>), 6.73-6.78 (2 H, br. m, (CH<sub>cat</sub>)<sub>Cu</sub>), 6.88-6.92 (2 H, m, (CH<sub>cat</sub>)<sub>Ph3B</sub>), 6.94-6.98 (2 H, br. m, (CH<sub>cat</sub>)<sub>Cu</sub>), 6.89 (8 H, virt. d, *J* = 7.6 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.07-7.14 (4 H, m, *para*-CH<sub>dipp</sub>), 7.27 (6 H, virt. d, *J* = 7.6 Hz, *ortho*-CH<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 23.8 (CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.9 (NCH<sub>2</sub>), 111.7 ((CH<sub>cat</sub>)<sub>Ph3B</sub>), 113.2 ((CH<sub>cat</sub>)<sub>Cu</sub>), 120.7 ((CH<sub>cat</sub>)<sub>Ph3B</sub>), 122.1 (*para*-CH<sub>Ph</sub>), 122.4 ((CH<sub>cat</sub>)<sub>Cu</sub>), 125.2 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 126.2 (*meta*-CH<sub>Ph</sub>), 130.6 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 134.4 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 136.3 (*ortho*-CH<sub>Ph</sub>), 147.0 (*ortho*-CH<sub>dipp</sub>), 149 ((C<sub>cat</sub>)<sub>Cu</sub>, HMBC), 151.1 ((C<sub>cat</sub>)<sub>Ph3B</sub>), 163 (br, *ipso*-C<sub>BPh3</sub>), 201 (NCN, HMBC) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (161 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = -12.8 (Δ*w*<sub>1/2</sub> = 46 Hz, <sup>q</sup>B) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>84</sub>H<sub>99</sub>B<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C: 73.27, H: 7.24, N: 3.91; gefunden: C: 73.15, H: 7.26, N: 4.59.

**Smp.:** Zers. > 146 °C.

**Kristallstrukturanalyse**

<b>Bezeichnung</b>	<b>w063wo</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>60</sub> H <sub>80</sub> B Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	1388.18 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	a = 25.9229(2) Å      α = 90° b = 14.8294(4) Å      β = 116.640(7)° c = 27.9337(16) Å      γ = 90° V = 9598.3(8) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	0.961 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.858 mm <sup>-1</sup> , CuKα
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	89441 / 16730 (R <sub>int</sub> = 0.0660) / 12497
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	16730 / 0 / 890
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0771
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.2516
<b>Restelektronendichte</b>	1.155 und -0.608 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	99% (θ = 66.60°)

### 8.6.12. [(SIDipp)Cu(catB-BPh<sub>3</sub>)] (30)

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 43 mg, 75 μmol, 1 Äq.) und BPh<sub>3</sub> (18 mg, 75 μmol, 1 Äq.) in Toluol (2 mL) gemischt, wobei eine trübe Suspension entsteht. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farbloser kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [(SIDipp)Cu(catB-BPh<sub>3</sub>)] (**30**) wird als farbloser Feststoff (43 mg, 53 μmol, 70%) erhalten.

Im Festkörper wird **30**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) beobachtet. Durch Trocknen im HV kann co-kristallisiertes Toluol teilweise entfernt werden, die NMR-Daten und Elementaranalyse zeigen **30**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>0.5</sub>.

#### SIDipp-Gruppe 1

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -10 °C) δ = 0.97 (12 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (12 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.84 (4 H, br. sept., *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.80 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.97 (4 H, virt. d, *J* = 7.5 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.10 (2 H, virt. t, *J* = 7.5 Hz *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -10 °C) δ = 23.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.7 (NCH<sub>2</sub>), 125.2 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 134.3 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 146.9 (*ortho*-C<sub>dipp</sub>), 200.2 (NCN) ppm.

Das *para*-CH<sub>dipp</sub>-Signal konnte nicht einwandfrei zugeordnet werden.

#### SIDipp-Gruppe 2

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -10 °C) δ = 1.18 (12 H, d, *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (12 H, d, *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.02 (4 H, br. sept., *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.94 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 7.26 (4 H, virt. br. d, *J* = 7.7 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.31-7.41 (2 H, br. m, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, THF- $d_8$ , -10 °C)  $\delta$  = 24.8 ( $\text{CH}(\text{C}(\text{H}_3)_2)$ ), 25.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 125.5 (*meta*- $\text{CH}_{\text{dipp}}$ ), 136.2 (*ipso*- $\text{C}_{\text{dipp}}$ ), 147.4 (*ortho*- $\text{C}_{\text{dipp}}$ ), 203.2 ( $\text{NCN}$ ) ppm. Das *para*- $\text{CH}_{\text{dipp}}$ -Signal konnte aufgrund von Signalüberlagerungen nicht einwandfrei zugeordnet werden.

catB-BPh<sub>3</sub><sup>-</sup>

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz, THF- $d_8$ , -10 °C)  $\delta$  = 6.63 (3 H, virt. tt,  $J$  = 1.5, 7.2 Hz, *para*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.74 (6 H, virt. t,  $J$  = 7.4 Hz, *meta*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.80-6.85 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 6.94-6.99 (2 H, m,  $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 7.04 (6 H, virt. d,  $J$  = 7.7 Hz, *ortho*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, THF- $d_8$ , -10 °C)  $\delta$  = 111.9 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 121.0 ( $\text{CH}_{\text{cat}}$ ), 122.9 (*para*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 126.7 (*meta*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 135.4 (*ortho*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 150.9 ( $\text{C}_{\text{cat}}$ ), 160 (br, *ipso*- $\text{C}_{\text{BPh}_3}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (129 MHz, THF- $d_8$ , -10 °C)  $\delta$  = -13.4 ( $\Delta w_{1/2}$  = 65 Hz, catB-BPh<sub>3</sub>), 29.3 ( $\Delta w_{1/2}$  = 1350 Hz, catB-BPh<sub>3</sub>) ppm.

[(S)Dipp)Cu(catB-BPh<sub>3</sub>)]

**EA** berechnet für  $\text{C}_{54.5}\text{H}_{61}\text{B}_2\text{CuN}_2\text{O}_2$  (**30**·( $\text{C}_7\text{H}_8$ )<sub>0.5</sub>): C: 76.00, H: 7.14, N: 3.15; gefunden: C: 75.98, H: 7.31, N: 3.20.

**Smp.:** Zers. > 111 °C.

#### Kristallstrukturanalyse **30**·( $\text{C}_7\text{H}_8$ )

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo41wo</b>	
<b>Summenformel</b>	C <sub>51</sub> H <sub>57</sub> B <sub>2</sub> Cu N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2x0.5 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )	
<b>Molekulargewicht</b>	907.28 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	a = 19.6980(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 24.9443(5) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 20.5253(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
	V = 10085.2(4) Å <sup>3</sup>	
<b>Raumgruppe</b>	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.195 g/cm <sup>3</sup> , 8	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.475 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$	
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	354191 / 10319 ( $R_{\text{int}} = 0.0946$ ) / 7865	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	10319 / 0 / 615	
<b>R<sub>1</sub> (<math>[I &gt; 2\sigma(I)]</math>)</b>	0.0399	
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1070	
<b>Restelektronendichte</b>	0.433 und -0.340 eÅ <sup>-3</sup>	
<b>Vollständigkeit (bis <math>\theta</math>)</b>	100% (25.24°)	

### 8.6.13. [(SIDipp)Cu-Bdmab] (31)

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden eine Lösung aus pinB-Bdmab (**Va**, 25.8 mg, 95  $\mu$ mol, 1 Äq.) in Toluol (0.5 mL) und eine Lösung aus [(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (50 mg, 95  $\mu$ mol, 1 Äq.) in Toluol (2 mL) zusammengegeben. Das Gemisch wird für eine Minute im Dunkel geschüttelt, bis eine klare, leicht gelbe Lösung entsteht. Nach einer Stunde bei -40 °C wird mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet, über Nacht bei dieser Temperatur scheidet ein farbloser, kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**) wird als farbloser Feststoff (29 mg, 48  $\mu$ mol, 51%) erhalten.

Im Festkörper wird **31**·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes Toluol entfernt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 1.24 (12 H, d,  $J$  = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.51 (12 H, d,  $J$  = 6.8 Hz, CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.06 (4 H, sept.,  $J$  = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.08 (6 H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.19 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.88-6.93 (2 H, m, CH<sub>dmab</sub>), 7.07-7.10 (2 H, m, CH<sub>dmab</sub>), 7.12 (4 H, virt. d,  $J$  = 7.8 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.23 (2 H, virt. t,  $J$  = 7.8 Hz, *p*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 23.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.8 (CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.1 (NCH<sub>3</sub>), 53.3 (NCH<sub>2</sub>), 106.5 (3,6-CH<sub>dmab</sub>), 116.9 (4,5-CH<sub>dmab</sub>), 124.4 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 129.6 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 135.5 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 141.3 (1,2-C<sub>dmab</sub>), 147.2 (*ortho*-C<sub>dipp</sub>), 208.1 (NCN) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (161 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 44.4 ( $\Delta w_{1/2}$  = 860 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 1.35 (12 H, d,  $J$  = 7.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 (12 H, d,  $J$  = 7.1 Hz, CH(C'H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.77 (6 H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.26 (4 H, sept.,  $J$  = 7.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.04 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.41-6.48 (2 H, m, CH<sub>dmab</sub>), 6.49-6.56 (2 H, m, CH<sub>dmab</sub>), 7.30 (4 H, virt. dd,  $J$  = 1.6, 7.6 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.39 (2 H, virt. dd,  $J$  = 6.5, 8.5 Hz, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = 43.2 ( $\Delta w_{1/2}$  = 860 Hz) ppm.

**EA** berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>BCuN<sub>4</sub>: C: 70.16, H: 8.08, N: 9.35; gefunden: C: 70.11, H: 8.03, N: 9.78.

**Smp.:** Zers. >124 °C.

**Kristallstrukturanalyse 31·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>**

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo42wo</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>35</sub> H <sub>48</sub> B Cu N <sub>4</sub> , (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	783.39 g/mol
<b>Zellkonstanten</b>	a = 20.5434(4) Å      α = 90° b = 16.5356(3) Å      β = 90° c = 26.6118(5) Å      γ = 90° V = 9040.0(3) Å <sup>3</sup>
<b>Raumgruppe</b>	orthorhombisch, Pbca
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.151 g/cm <sup>3</sup> , 4
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	0.519 mm <sup>-1</sup> , MoK <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	481757 / 14204 (R <sub>int</sub> = 0.0786) / 10441
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	14204 / 0 / 508
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0382
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1003
<b>Restelektronendichte</b>	0.444 und -0.404 eÅ <sup>-3</sup>
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (25.24°)

**8.6.14. [((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-Bdmab)][Bcat<sub>2</sub>] ([32][Bcat<sub>2</sub>)]**

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [((SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (50 mg, 95 μmol, 1 Äq.) und catB-Bdmab (**14a**, 25 mg, 95 μmol, 1 Äq.) in THF (2.5 mL) vermischt. Nach einer Nacht bei -40 °C wird das Gemisch mit *n*-Pentan überschichtet. Innerhalb von neun Tagen fällt bei -40 °C ein feiner, farbloser Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [32][Bcat<sub>2</sub>] wird als feiner, farbloser Feststoff (4 mg, 3 μmol, 6%) erhalten.

Im Festkörper wird [32][Bcat<sub>2</sub>](THF)<sub>2</sub> beobachtet. Durch Trocknen im HV wird co-kristallisiertes THF entfernt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 0.85 (24 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (24 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.25 (6 H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.89 (8 H, sept., *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.88 (8 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.24-6.30 (8 H, m, CH<sub>cat</sub>), 6.57-6.60 (2 H, m, 3,6-CH<sub>dmab</sub>), 6.80-6.84 (2 H, m, 4,5-CH<sub>dmab</sub>), 7.13 (8 H, virt. d, *J* = 7.7 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.34 (4 H, virt. t, *J* = 7.7 Hz, *para*-CH<sub>dipp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 24.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.2 (NCH<sub>3</sub>), 54.9 (NCH<sub>2</sub>), 108.0 (CH<sub>cat</sub>), 108.7 (3,6-CH<sub>dmab</sub>), 117.1 (CH<sub>cat</sub>), 119.4 (4,5-CH<sub>dmb</sub>), 125.4 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 130.4 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 135.7 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 139.8 (1,2-C<sub>dmab</sub>), 147.5 *ortho*-CH<sub>dipp</sub>), 153.8 (1,2-C<sub>cat</sub>), 201.8 (NCN) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 14.9 (Δ*w*<sub>1/2</sub> = 33 Hz) ppm.

**Kristallstrukturanalyse [32][Bcat<sub>2</sub>](THF)<sub>2</sub>**

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo43wo</b>	
<b>Summenformel</b>	C <sub>62</sub> H <sub>86</sub> B Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B O <sub>4</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2</sub>	
<b>Molekulargewicht</b>	1424.45 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	a = 13.0915(13) Å	α = 83.643(7)°
	b = 16.3518(12) Å	β = 88.671(8)°
	c = 17.7758(17) Å	γ = 85.761(7)°
	V = 3771.1(6) Å <sup>3</sup>	
<b>Raumgruppe</b>	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	1.254 g/cm <sup>3</sup> , 2	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	1.131 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	57644 / 13434 (R <sub>int</sub> = 0.0864) / 8963	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	13434 / 0 / 901	
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0663	
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1986	
<b>Restelektronendichte</b>	0.841 und -0.613 eÅ <sup>-3</sup>	
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (67.00°)	

**8.6.15. [((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-Bdmab)][BF<sub>4</sub>] ([32][BF<sub>4</sub>])**

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**, 30 mg, 50 μmol, 1 Äq.) und [Ph<sub>3</sub>C][BF<sub>4</sub>] (8 mg, 25 μmol, 0.5 Äq.) in THF (2 mL) gemischt. Nach zwei Stunden bei -40 °C wird die Lösung filtriert und mit *n*-Pentan (4 mL) überschichtet. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farblos, kristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [32][BF<sub>4</sub>] wird als farbloser Feststoff (12 mg, 11 μmol, 44%) erhalten.

Beim Versuch, Einkristalle von [32][BF<sub>4</sub>] für eine Röntgenstrukturanalyse zu präparieren, zersetzen sich diese, es wurde [27][BF<sub>4</sub>] erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 0.85 (12 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (12 H, d, *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.26 (6 H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.95 (4 H, sept., *J* = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.98 (4 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.58-6.59 (2 H, m, CH<sub>d</sub>mab), 6.81-6.83 (2 H, m, CH<sub>d</sub>mab), 7.13-7.15 (4 H, virt. d, *J* = 7.8 Hz, *meta*-CH<sub>d</sub>ipp), 7.35-7.38 (2 H, virt. t, *J* = 7.7 Hz, *para*-CH<sub>d</sub>ipp) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 24.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.2 (NCH<sub>3</sub>), 54.9 (NCH<sub>2</sub>), 108.7 (CH<sub>d</sub>mab), 119.3 (CH<sub>d</sub>mab), 125.3 (*meta*-CH<sub>d</sub>ipp), 130.3 (*para*-CH<sub>d</sub>ipp), 135.9 (*ipso*-C<sub>d</sub>ipp), 139.8 (C<sub>d</sub>mab), 147.6 (*ortho*-C<sub>d</sub>ipp), 201.8 (NCN) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (161 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = -0.6 (Δ*w*<sub>1/2</sub> = 3.1 Hz) ppm.

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (471 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = -153.9 ppm.

**EA** berechnet für C<sub>62</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>6</sub>: C: 65.55, H: 7.28, N: 7.40; gefunden: C: 65.48, H: 7.72, N: 7.91.

**Smp.:** Zers. > 179 °C

### Kristallstrukturanalyse [27][BF<sub>4</sub>]

<b>Bezeichnung</b>	<b>wo54wo</b>	
<b>Summenformel</b>	C <sub>54</sub> H <sub>77</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , B F <sub>4</sub>	
<b>Molekulargewicht</b>	996.08 g/mol	
<b>Zellkonstanten</b>	a = 17.0807(8) Å	α = 90°
	b = 22.0404(7) Å	β = 107.012(4)°
	c = 18.9810(7) Å	γ = 90°
	V = 6833.0(5) Å <sup>3</sup>	
<b>Raumgruppe</b>	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n	
<b>Dichte (berechnet), Z</b>	0.968 g/cm <sup>3</sup> , 4	
<b>Absorptionskoeffizient, Wellenlänge</b>	1.087 mm <sup>-1</sup> , CuK <sub>α</sub>	
<b>Messtemperatur</b>	100(2) K	
<b>Reflexe gem./unab./beob.</b>	98765 / 12435 (R <sub>int</sub> = 0.0630) / 9280	
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	12435 / 0 / 606	
<b>R<sub>1</sub> ([I &gt; 2σ(I)])</b>	0.0628	
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.1918	
<b>Restelektronendichte</b>	0.778 und -0.594 eÅ <sup>-3</sup>	
<b>Vollständigkeit (bis θ)</b>	100% (67.68°)	

### 8.6.16. [(*S*Dipp)Cu)<sub>2</sub>(μ-Bdmab)][dmabB-BPh<sub>3</sub>] ([32][dmabB-BPh<sub>3</sub>])

In einem 5-mL-Rollrandgläschen werden [(*S*Dipp)Cu-Bdmab] (**36**, 50 mg, 42 μmol, 1 Äq.) und BPh<sub>3</sub> (5.1 mg, 21 μmol, 0.5 Äq.) in Toluol gemischt. Über Nacht bei -40 °C scheidet sich ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit auf -40 °C gekühltem *n*-Pentan (2x1 mL) gewaschen und im HV getrocknet. [32][dmabB-BPh<sub>3</sub>] wird als farbloser Feststoff (21 mg, 15 μmol 70%) erhalten.

Durch Umkristallisation von [32][dmabB-BPh<sub>3</sub>] aus THF/*n*-Pentan bei -40 °C über mehrere Monate werden wenige Einkristalle von den Zerfallsprodukten [(*S*Dipp)Cu-Cl] und [(*S*Dipp)Cu-BPh<sub>3</sub>] erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 0.85 (24 H, d, *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (24 H, d, *J* = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.25 (6 H, s, (NCH<sub>3</sub>)<sub>Cu</sub>), 2.81 (6 H, s, (NCH<sub>3</sub>)<sub>BPh<sub>3</sub></sub>), 2.87 (8 H, sept., *J* = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.81 (8 H, s, NCH<sub>2</sub>), 6.54-6.58 (4 H, m, (CH<sub>dmab</sub>)<sub>Cu</sub>), 6.58-6.60 (2 H, m, (CH<sub>dmab</sub>)<sub>BPh<sub>3</sub></sub>), 6.61 (3 H, virt. tt, *J* = 7.1, 1.3 Hz, *para*-CH<sub>Ph</sub>), 6.80 (6 H, virt. t, *J* = 7.6 Hz, *meta*-CH<sub>BPh<sub>3</sub></sub>), 6.82-6.86 (2 H, m, (CH<sub>dmab</sub>)<sub>Cu</sub>), 7.14 (8 H, virt. d, *J* = 7.7 Hz, *meta*-CH<sub>dipp</sub>), 7.37 (4 H, virt. t, *J* = 7.7 Hz, *para*-CH<sub>dipp</sub>), 7.41 (6 H, virt. d, *J* = 7.8 Hz, *o*-CH<sub>BPh<sub>3</sub></sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ = 24.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.8 (NCH<sub>3</sub>)<sub>Ph<sub>3</sub>B</sub>), 33.2 (NCH<sub>3</sub>)<sub>Cu</sub>), 54.7 (NCH<sub>2</sub>), 105.6 ((CH<sub>dmab</sub>)<sub>Cu</sub>), 108.8 ((CH<sub>dmab</sub>)<sub>BPh<sub>3</sub></sub>), 116.3 ((CH<sub>dmab</sub>)<sub>Cu</sub>), 119.6 ((CH<sub>dmab</sub>)<sub>BPh<sub>3</sub></sub>), 121.0 (*para*-CH<sub>BPh<sub>3</sub></sub>), 125.5 (*meta*-CH<sub>dipp</sub>), 126.0 (*meta*-CH<sub>BPh<sub>3</sub></sub>),

130.6 (*para*-CH<sub>dipp</sub>), 135.6 (*ipso*-C<sub>dipp</sub>), 137.0 (*ortho*-CH<sub>Ph3B</sub>), 139.7 [(C<sub>dmab</sub>)<sub>Cu</sub>], 142.1 [(C<sub>dmab</sub>)<sub>BPh3</sub>], 147.4 (*ortho*-CH<sub>dipp</sub>), 166 (br., *ipso*-C<sub>BPh3</sub>), 202.3 (NCN) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  = -11.5 ( $\Delta w_{1/2}$  = 55 Hz, dmabB-BPh<sub>3</sub>), 38.6 ( $\Delta w_{1/2}$  = 610 Hz, dmabB-BPh<sub>3</sub>) ppm.

EA berechnet für C<sub>88</sub>H<sub>111</sub>B<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>8</sub>: C: 73.38, H: 7.77, N: 7.78; gefunden: C: 73.44, H: 7.78, N: 8.17.

Smp.: Zers. >130 °C.

### Kristallstrukturanalyse

Bezeichnung	wo50wo	
Summenformel	C <sub>62</sub> H <sub>86</sub> B Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> , C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
Molekulargewicht	1440.35 g/mol	
Zellkonstanten	a = 39.3655(9) Å	$\alpha$ = 90°
	b = 22.2415(7) Å	$\beta$ = 90°
	c = 20.1787(7) Å	$\gamma$ = 90°
	V = 17667.4(9) Å <sup>3</sup>	
Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbcn</i>	
Dichte (berechnet), Z	1.083 g/cm <sup>3</sup> , 4	
Absorptionskoeffizient, Wellenlänge	0.925 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	
Messtemperatur	100(2) K	
Reflexe gem./unab./beob.	262370 / 18502 (R <sub>int</sub> = 0.1155) / 15227	
Daten/Restraints/Parameter	18502 / 0 / 1035	
R <sub>1</sub> ([I > 2 $\sigma$ (I)])	0.0540	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1448	
Restelektronendichte	0.439 und -0.596 eÅ <sup>-3</sup>	
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (67.68°)	



**Kristallstrukturanalysen** der Zerfallsprodukte [(SIDipp)Cu-Cl] und [(SIDipp)Cu-BPh<sub>3</sub>]

Bezeichnung	<b>wo65wo</b>	<b>wo66wo</b>
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> Cl Cu N <sub>2</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>53</sub> B Cu N <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Molekulargewicht	489.58 g/mol	768.34 g/mol
<b>a</b>	21.3352(6) Å	10.6579(4) Å
<b>b</b>	9.3819(2) Å	10.8925(6) Å
<b>c</b>	16.7234(4) Å	18.4583(7) Å
<b>α</b>	90°	86.126(4)°
<b>β</b>	110.080(3)°	88.382(3)°
<b>γ</b>	90°	80.289(4)°
Volumen	3143.96(15) Å <sup>3</sup>	2107.0(2) Å <sup>3</sup>
Raumgruppe	monoklin, <i>I</i> 2/ <i>a</i>	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$
Dichte (berechnet), <i>Z</i>	1.034 g/cm <sup>3</sup> , 4	1.211 g/cm <sup>3</sup> , 2
<b>μ</b>	1.846 mm <sup>-1</sup> , CuK $\alpha$	0.556 mm <sup>-1</sup> , MoK $\alpha$
Messtemperatur	100(2)	100(2) K
Reflexe gem.	17165	78818
Reflexe unab.	3299	13294
Reflexe beob.	2960	9648
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0847	0.0658
Daten	3299	13294 / 140 / 541
Restraints	0	140
Parameter	147	541
<b>R<sub>1</sub> [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	0.0707	0.0532
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0.2496	0.1350
Restelektronendichte	1.124 und -1.441 eÅ <sup>-3</sup>	1.131 und -0.603 eÅ <sup>-3</sup>
Vollständigkeit (bis $\theta$ )	100% (67.68°)	100% (25.24°)

**8.6.17. NMR-Versuche**

[(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (15 mg, 28 μmol, 1 Äq.) und catB-Bdmab (**14a**, 8 mg, 28 μmol, 1 Äq.) werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR-Spektren werden nach 30 min und 3 h aufgenommen.

[(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (15 mg, 28 μmol, 1 Äq.) und pinB-Bdmab (**Va**, 8 mg, 28 μmol, 1 Äq.) werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR- Spektren werden nach 30 min und 19 h aufgenommen.

[(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (25 mg, 47 μmol, 1 Äq.) und catB-Bdmab (**14a**, 13 mg, 47 μmol, 1 Äq.) werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR- Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 2 h, 4.5 h, 7 h und 23 h aufgenommen.

[(SIDipp)Cu-O<sup>t</sup>Bu] (25 mg, 47  $\mu$ mol, 1 Äq.) und pinB-Bdmab (**Va**, 13 mg, 47  $\mu$ mol, 1 Äq.) werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR- Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 2.5 h, 5 h, 7.5 h und 23.5 h aufgenommen.

[(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 23 mg, 34  $\mu$ mol, 1 Äq.) und catB-O<sup>t</sup>Bu (6.5 mg, 34  $\mu$ mol, 1 Äq.) werden in THF-*d*<sub>8</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR- Spektren werden nach 3 h, 10 h und 19 h aufgenommen.

B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (**III**, 10 mg, 42  $\mu$ mol, 1 Äq.) und [K(18-K-6)][O<sup>t</sup>Bu] (16 mg, 42  $\mu$ mol, 1 Äq.) werden in THF-*d*<sub>8</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 3 h, 8 h, 23 h, 24 h, 98.5 h, 105 h, 106.5 h, 133.5 h und 171 h aufgenommen.

[(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 23 mg, 34  $\mu$ mol, 1 Äq.) und pinB-O<sup>i</sup>Pr (6.4 mg, 34  $\mu$ mol, 1 Äq.) werden in THF-*d*<sub>8</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR- Spektren werden nach 1 h und 3 h aufgenommen.

[(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 21 mg, 31  $\mu$ mol, 1 Äq.) und TMF-OTf (7 mg, 31  $\mu$ mol, 1 Äq.) werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, eine NMR-Messung wird direkt nach Reaktionsbeginn aufgenommen. Nach der Messung wird die entstandene Suspension mit THF (ca. 1 mL) versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Durch Diffusion von *n*-Hexan in das Gemisch werden farblose Kristalle von [(SIDipp)Cu-OTf] erhalten, wie eine Röntgenstrukturanalyse belegte.

[(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 15 mg, 22  $\mu$ mol, 1 Äq.) und [CPh<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] (4 mg, 11  $\mu$ mol, 0.5 Äq.) werden in THF-*d*<sub>8</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR- Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 2 h aufgenommen. Die NMR-Lösung wird anschließend bei -40 °C gelagert und nach einer Nacht bei der Temperatur mit *n*-Pentan überschichtet, wobei [((SIDipp)Cu)<sub>2</sub>( $\mu$ -Bcat)][BF<sub>4</sub>] (**[26]**)[BF<sub>4</sub>] auskristallisierte.

[(SIDipp)Cu-Bcat] (**25**, 15 mg, 22  $\mu$ mol, 1 Äq.) und BPh<sub>3</sub> (3 mg, 11  $\mu$ mol, 0.5 Äq.) werden in THF-*d*<sub>8</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR-Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 4 h aufgenommen. Anschließend wird weiteres BPh<sub>3</sub> (3 mg, 11  $\mu$ mol, 0.5 Äq.) zum Gemisch hinzugefügt, weitere NMR- Spektren werden direkt nach Reaktionsbeginn und nach 7 h aufgenommen.

[(SIDipp)Cu-Bdmab] (**31**, 16 mg, 27  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und catB-O<sup>t</sup>Bu (3 mg, 27  $\mu\text{mol}$ , 0.5 Äq.) werden in THF-*d*<sub>8</sub> (0.6 mL) zusammengegeben, NMR-Spektren werden nach 2 h und 4.5 h aufgenommen. Anschließend wird weiteres catB-O<sup>t</sup>Bu (3 mg, 27  $\mu\text{mol}$ , 0.5 Äq.) hinzugefügt, weitere NMR- Spektren werden nach 12.5 h und 14.5 h aufgenommen. Anschließend wird die NMR-Lösung mit *n*-Pentan überschichtet, über Nacht entstehen bei -40 °C Kristalle von [**32**][Bcat<sub>2</sub>] $\cdot$ (THF)<sub>2</sub>.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] P. Enghag (Ed.) *Encyclopedia of the elements. Technical data, history, processing, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [2] D. E. Garrett, *Borates. Handbook of deposits, processing, properties, and use*, Academic Press, San Diego, Calif., **1998**.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Co., Berlin, **2007**.
- [4] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson, Harlow, New York, **2012**.
- [5] a) R. F. Barth, M. G. H. Vicente, O. K. Harling, W. S. Kiger, K. J. Riley, P. J. Binns, F. M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato, S. Kawabata, *Radiation Oncology* **2012**, 7, 146; b) L. E. Farr, W. H. Sweet, J. S. Robertson, C. G. Foster, H. B. Locksley, D. L. Sutherland, M. L. Mendelsohn, E. E. Stickley, *Am. J. Roentgenol. Radium Ther. Nucl. Med.* **1954**, 71, 279.
- [6] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [7] J. Leigh, *Chem. Int.* **2013**, 35.
- [8] a) H. Fusstreter, J. C. Huffman, H. Nöth, R. Schaefer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1976**, 1441; b) G. L. Brubaker, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2804; c) T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, *Chem. Commun.* **1997**, 53; d) C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 225.
- [9] M. A. M. Alibadi, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, L. Mackay, S. M. Mansell, J. E. McGrady, N. C. Norman, A. Roffey, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2009**, 5348.
- [10] M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *New J. Chem.* **2000**, 24, 115.
- [11] D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Rattay, H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1605.
- [12] X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2140.
- [13] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. dtsch. Chem. Ges. B* **1925**, 58, 643.
- [14] a) H. Abu Ali, V. M. Dembitsky, M. Srebnik, *Contemporary aspects of boron. Chemistry and biological applications*, Elsevier, Amsterdam, Boston, **2005**; b) H. Nöth, W. Schrägle, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 587; c) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1145; d) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1978**.
- [15] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5293.
- [16] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242.
- [17] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 9091.
- [18] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, 22, 365.
- [19] H. Braunschweig, F. Güthlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12613.

- 
- [20] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Güthlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605.
- [21] H. Braunschweig, C. Claes, F. Güthlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706-707*, 144.
- [22] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 225.
- [23] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organic chemistry*, Jones and Bartlett, Sudbury, Mass., **2004**.
- [24] P. Sykes, *A Guidebook to mechanism in organic chemistry*, Longman, Harlow, England, **1986**.
- [25] C. Borner, M. T. Wiecha, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4485.
- [26] D. Chen, G. Xu, Q. Zhou, L. W. Chung, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9767.
- [27] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5282.
- [28] J. R. Smith, B. S. L. Collins, M. J. Hesse, M. A. Graham, E. L. Myers, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9148.
- [29] W. Su, T.-J. Gong, Q. Zhang, B. Xiao, Y. Fu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6417.
- [30] S. Uyanık, H. C. Söyleyici, A. G. Gökçe, E. Fırıncı, O. Burgaz, M. Aygün, Y. Şahin, *Polyhedron* **2017**, *123*, 145.
- [31] G. Wang, L. Xu, P. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8058.
- [32] N. Iwade, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548.
- [33] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96.
- [34] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [35] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2486.
- [36] C. Borner, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, **2015**.
- [37] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5289.
- [38] H. Nöth, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 623.
- [39] a) H. Nöth, H. Schäfer, G. Schmid, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1971**, 497-503; b) C. S. Cundy, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 135; c) M. Fishwick, H. Nöth, W. Petz, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 490; d) G. Schmid, L. Weber, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1970**, 1083; e) H. Nöth, G. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 69; f) H. Nöth, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 109; g) G. Schmid, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 191; h) G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920; i) G. Schmid, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 528; j) G. Schmid, H. Nöth, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1965**, 1008; k) G. Schmid, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 129; l) G. Schmid, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2899; m) G. Schmid, H. Nöth, J. Deberitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 293; n) G. Schmid, W. Petz, W. Arloth, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 696; o) G. Schmid, W. Petz, H. Nöth, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 423; p) G. Schmid, P. Powell, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1205.
-

- [40] a) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786; c) G. J. Irvine, M. J. Gerald Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685; d) M. R. Smith in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: K. D. Karlin), Wiley, New York, **1999**; e) H. Wadepohl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2441.
- [41] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399.
- [42] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008.
- [43] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987.
- [44] a) S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 9; b) T. R. Cundari, Y. Zhao, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 70; c) H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178; d) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717; e) K. T. Giju, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4776; f) J. F. Hartwig, S. R. de Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661; g) W. H. Lam, S. Shimada, A. S. Batsanov, Z. Lin, T. B. Marder, J. A. Cowan, J. A. K. Howard, S. A. Mason, G. J. McIntyre, *Organometallics* **2003**, *22*, 4557; h) D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6509; i) P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4121; j) S. Sakaki, B. Biswas, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 288; k) S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto, *Organometallics* **1999**, *18*, 4825.
- [45] J. F. Hartwig, X. He, *Organometallics* **1996**, *15*, 5350.
- [46] G. Sivignon, P. Fleurat-Lessard, J.-M. Onno, F. Volatron, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6656.
- [47] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556.
- [48] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541.
- [49] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545.
- [50] F. Basolo, R. G. Pearson in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: A. F. Cotton), John Wiley & Sons, Inc., Interscience, New York, **1962**.
- [51] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1707.
- [52] a) L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 265; b) P. Kapoor, K. Löqvist, Å. Oskarsson, *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 39.
- [53] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 335.
- [54] a) T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. Ralph, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4685; b) D. P. Arnold, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2117; c) M. A. Cairns, K. R. Dixon, G. A. Rivett, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 373; d) R. A. Michelin, R. Ros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1149; e) A. Roodt, S. Otto, G. Steyl, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 121.
- [55] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384.
- [56] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171.
-

- 
- [57] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272.
- [58] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.
- [59] M. A. Esteruelas, I. Fernández, A. Martínez, M. Oliván, E. Oñate, A. Vélez, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4712.
- [60] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018.
- [61] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713.
- [62] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403.
- [63] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137.
- [64] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183.
- [65] C. J. Adams, R. A. Baber, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, J. A. K. Howard, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2006**, 1370.
- [66] L. P. Press, A. J. Kosanovich, B. J. McCulloch, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9487.
- [67] K. Nakajima, T. Kato, Y. Nishibayashi, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4323.
- [68] R. Waterman, *Organometallics* **2013**, *32*, 7249.
- [69] H. Ito, C. Kawakami, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16034.
- [70] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196.
- [71] C. Kleeberg, C. Borner, *Organometallics* **2018**, *37*, 4136.
- [72] C. Borner, K. Brandhorst, C. Kleeberg, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8600.
- [73] <https://sso.cas.org/as/ODQUa/resume/as/authorization.ping>, SciFinder Suche als "reagent or reactant", zuletzt abgerufen am 12.07.2019.
- [74] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>, zuletzt abgerufen am 12.07.2019.
- [75] S. Cardinal, N. Voyer, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5178.
- [76] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117.
- [77] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1979/summary/>, zuletzt abgerufen am 12.07.2019.
- [78] Y. G. Lawson, M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, C. R. Rice, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1997**, 2051.
- [79] H. Ito, H. Yamanaka, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 6821.
- [80] I. Ibrahim, P. Breistein, A. Córdova, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12036.
- [81] A. L. Moure, R. G. Arrayás, J. C. Carretero, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6701.
- [82] C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, H. Gulyás, C. Bo, E. Fernández, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9677.
- [83] K. Semba, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4179.
-

- [84] R. M. Washburn, E. Levens, C. F. Albright, F. A. Billig, *Org. Synth.* **1959**, 39, 3.
- [85] I. G. C. Coutts, D. J. Humphreys, K. Schofield, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1982.
- [86] W. J. Dale, J. E. Rush, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2598.
- [87] T. Hata, H. Kitagawa, H. Masai, T. Kurahashi, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 790.
- [88] T. Kurahashi, T. Hata, H. Masai, H. Kitagawa, M. Shimizu, T. Hiyama, *Tetrahedron* **2002**, 58, 6381.
- [89] Y. Wang, J. Song, L. Xu, Y. Kan, J. Shi, H. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2255.
- [90] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508.
- [91] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7696.
- [92] J.-Y. Cho, C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12868.
- [93] T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaoura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3056.
- [94] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 390.
- [95] L. Blank, M. Fagnoni, S. Protti, M. Rueping, *Synthesis* **2019**, 51, 1243.
- [96] R. S. Fuscaldo, P. H. V. Vontobel, E. O. Boeira, A. V. Moro, J. S. da Costa, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2050.
- [97] L. Zhang, J. Cheng, B. Carry, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14314.
- [98] H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4245.
- [99] C. Kleeberg, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [100] W. Oschmann, C. Borner, C. Kleeberg, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 5318.
- [101] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, Di Q., M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 7082.
- [102] C. Kleeberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1790.
- [103] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön (Eds.) *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [104] a) W. Clegg, M. R. J. Elsegood, A. J. Scott, T. B. Marder, C. Dai, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, *Acta Cryst.* **1999**, C55, 733; b) G. M. Lee, E. G. Bowes, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Tetrahedron* **2019**, 75, 2106; c) S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2175; d) A.-F. Pécharman, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, *Organometallics* **2018**, 37, 4457; e) H. Wu, J. M. Garcia, F. Haeffner, S. Radomkit, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10585.
- [105] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 785.
- [106] J. Harloff, M. Karsch, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 896.



- [107] a) U. Wietelmann, M. Steinbild in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; b) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [108] G. Rojas, T. W. Baughman, K. B. Wagener, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3923.
- [109] M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, C. Müller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1567.
- [110] X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3748.
- [111] M. A. M. Alibadi, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, L. Mackay, S. M. Mansell, J. E. McGrady, N. C. Norman, A. Roffey, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2009**, 5348.
- [112] a) C. Dai, S. M. Johnson, F. J. Lawlor, P. Lightfoot, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, N. L. Pickett, M. J. Quayle, C. R. Rice, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4139; b) W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839; c) W. Clegg, T. B. Marder, S. Nlate, A. J. Scott, *Acta Cryst.* **2007**, *C63*, o603-o6055; d) M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997; e) P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290.
- [113] H. Braunschweig, F. Güthlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613.
- [114] H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15637.
- [115] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*.
- [116] V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2417.
- [117] N. P. Mankad, D. S. Laitar, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3369.
- [118] T.-T. Wang, P. J. Busse, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2150.
- [119] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830.
- [120] W. B. Reid, J. J. Spillane, S. B. Krause, D. A. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5539.
- [121] Y. Cui, W. Li, T. Sato, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1193.
- [122] Y. Yamashita, Y. Cui, P. Xie, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6042.
- [123] a) A. S. Batsanov, J. A. Cabeza, M. G. Crestani, M. R. Fructos, P. García-Álvarez, M. Gille, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4707; b) R. Cheng, Z. Qiu, Z. Xie, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14827; c) T. Dombray, C. G. Werncke, S. Jiang, M. Grellier, L. Vendier, S. Bontemps, J.-B. Sortais, S. Sabo-Etienne, C. Darcel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4062; d) M. A. Esteruelas, I. Fernández, C. García-Yebra, J. Martín, E. Oñate, *Organometallics* **2017**, *36*, 2298; e) M. A. Esteruelas, M. Oliván, A. Vélez, *Organometallics* **2015**, *34*, 1911; f) B. Ghaffari, B. A. Vanchura, G. A. Chotana, R. J. Staples, D. Holmes, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Organometallics* **2015**, *34*, 4732; g) J. B. G. Gluyas, C. Burschka, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2010**, *29*, 5897; h) T. J. Hadlington, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1853; i) G. He, W. Torres Delgado, D. J. Schatz, C. Merten, A. Mohammadpour, L. Mayr, M. J. Ferguson, R. McDonald, A.

- Brown, K. Shankar, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4587; j) Z.-A. Huang, C. Chen, X.-D. Yang, X.-B. Fan, W. Zhou, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, H. Cong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11144; k) C.-I. Lee, N. A. Hirscher, J. Zhou, N. Bhuvanesh, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2015**, 34, 3099; l) S. J. Lee, K. C. Gray, J. S. Paek, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 466; m) G. J. Lovinger, M. D. Aparece, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 3153; n) T. J. Mazzacano, N. P. Mankad, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5379; o) S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2168; p) B. Procacci, Y. Jiao, M. E. Evans, W. D. Jones, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1258; q) J. Takaya, N. Kirai, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12980; r) X. Wei, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Organometallics* **2006**, 25, 609; s) W. Zhai, L. Male, J. S. Fossey, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2218.
- [124] C. Borner, L. Anders, K. Brandhorst, C. Kleeberg, *Organometallics* **2017**, 36, 4687.
- [125] G. A. Chotana, B. A. Vanchura, M. K. Tse, R. J. Staples, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Chem. Commun.* **2009**, 5731.
- [126] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2538.
- [127] J. V. Obligacion, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 10645.
- [128] B. L. Tran, D. Adhikari, H. Fan, M. Pink, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2010**, 358.
- [129] M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 3661.
- [130] a) J.-L. Brédas, D. Beljonne, J. Cornil, J.-P. Calbert, Z. Shuai, R. Silbey, *Synth. Met.* **2001**, 125, 107; b) R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1278; c) J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1053; d) Q. Feng, M. Wang, B. Dong, C. Xu, J. Zhao, H. Zhang, *CrystEngComm* **2013**, 15, 3623; e) A. Guijarro, J. A. Vergés, E. San-Fabián, G. Chiappe, E. Louis, *ChemPhysChem* **2016**, 17, 3548; f) M. D. Curtis, J. Cao, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4318; g) X.-C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A. B. Holmes, S. C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S. J. Teat, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2206; h) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4184; i) T. M. Pappenfus, J. D. Raff, E. J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6015; j) B. B. Shrestha, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 841; k) C. Wang, H. Dong, H. Li, H. Zhao, Q. Meng, W. Hu, *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 4155.
- [131] E. S. Watson, R. O'Neill, M. J. O'Neill, W. Redding, US3263484A, **1966**.
- [132] <https://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, zuletzt abgerufen am 02.08.2019.
- [133] *CCDC-Datenbanksuche vom 31.07.2019, Suchparameter: M = Übergangsmetall, B = B(ER)2 (E = N, O).*
-

- [134] a) H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828; b) J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114; c) D. Curtis, M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687; d) C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, R. T. Baker, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2026; e) M. A. Esteruelas, I. Fernández, A. M. López, M. Mora, E. Oñate, *Organometallics* **2012**, *31*, 4646; f) J. F. Hartwig, X. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 315; g) X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400; h) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2000**, *19*, 4344.
- [135] W. Clegg, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, E. G. Robins, A. J. Scott, F. E. S. Souza, G. Stringer, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 301.
- [136] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Org. Chem.* **1996**, *513*, 273.
- [137] T. Kajiwar, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606.
- [138] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623.
- [139] A. V. Protchenko, D. Dange, A. D. Schwarz, C. Y. Tang, N. Phillips, P. Mountford, C. Jones, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3841.
- [140] H. Schubert, W. Leis, H. A. Mayer, L. Wesemann, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2738.
- [141] a) R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 861; b) R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, P. D. Ellis, B. Huggins, P. D. Harvey, E. Sappa, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1223; c) N. J. Taylor, P. C. Chieh, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 448; d) W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038.
- [142] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [143] C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155.
- [144] CCDC-Datenbanksuche vom 02.08.2019, Suchparameter:  $M = \text{Rhodium}$ ,  $B = B(ER)_2$  ( $E = N, O$ ).
- [145] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 4367.
- [146] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [147] T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15310.
- [148] T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13672.
- [149] R. Frank, J. Howell, J. Campos, R. Tirfoin, N. Phillips, S. Zahn, D. M. P. Mingos, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9586.
- [150] J. V. Obligacion, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4133.

- [151] a) S. Holler, M. Tüchler, A. M. Knaus, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Polyhedron* **2017**, *125*, 122; b) S. Holler, M. Tüchler, M. C. Roschger, F. Belaj, L. F. Veiros, K. Kirchner, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorganic chemistry* **2017**, *56*, 12670; c) D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626; d) G. Nuss, G. Saischek, B. N. Harum, M. Volpe, K. Gatterer, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 1991; e) R. Frank, J. Howell, R. Tirfoin, D. Dange, C. Jones, D. M. P. Mingos, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15730.
- [152] H. F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 944.
- [153] P. Nguyen, H. P. Blom, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329.
- [154] C. W. Liskey, C. S. Wei, D. R. Pahls, J. F. Hartwig, *Chem. Commun.* **2009**, 5603.
- [155] B. A. Vanchura, S. M. Preshlock, P. C. Roosen, V. A. Kallepalli, R. J. Staples, R. E. Maleczka, D. A. Singleton, M. R. Smith, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7724.
- [156] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272.
- [157] F. H. Allen, I. J. Bruno, *Acta Cryst.* **2010**, *B66*, 380.
- [158] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [159] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7431.
- [160] L. Zhang, F. Ying, W. Wu, P. C. Hiberty, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2979.
- [161] R. A. Jones, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1983**, *13*, 273.
- [162] H. Ito, H. Yamanaka, J.-i. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6821.
- [163] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 982.
- [164] C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350.
- [165] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2405.
- [166] K. Semba, M. Shinomiya, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7125.
- [167] a) T. Fujihara, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1699; b) K. Semba, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2183.
- [168] C. M. Wyss, J. Bitting, J. Bacsá, T. G. Gray, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2016**, *35*, 71.
- [169] M. J. Geier, S. J. Geier, N. R. Halcovitch, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1181.
- [170] R. Arévalo, C. M. Vogels, G. A. MacNeil, L. Riera, J. Pérez, S. A. Westcott, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7750.
- [171] R. J. Burford, M. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *731*, 1.
- [172] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, A. J. Scott, T. B. Marder, C. Dai, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 733.
- [173] C. Dai, T. B. Marder, E. G. Robins, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, A. J. Scott, W. Clegg, *Chem. Commun.* **1998**, 1983.
-

- 
- [174] S. J. Geier, E. E. Chapman, D. I. McIsaac, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 788.
- [175] N. R. Halcovitch, M. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, 9, 386.
- [176] N. R. Halcovitch, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 139.
- [177] X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1696.
- [178] D. A. Kanas, S. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8727.
- [179] G. M. Lee, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2433.
- [180] M. Manßen, M.-F. Meyer, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, 37, 4515.
- [181] T. Liu, W. Meng, Q.-Q. Ma, J. Zhang, H. Li, S. Li, Q. Zhao, X. Chen, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4504.
- [182] J. A. Melanson, G. M. Lee, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Mediterr. J. Chem.* **2011**, 1, 56.
- [183] J. A. Melanson, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1396.
- [184] N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, E. G. Robins, *Acta Cryst.* **2000**, C56, 50.
- [185] C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 146.
- [186] C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *X-ray Structure Analysis Online* **2012**, 28, 49.
- [187] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2175.
- [188] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 1209.
- [189] M. R. Uehling, A. M. Suess, G. Lalic, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1424.
- [190] J. Kim, S. H. Hong, *ACS Catal.* **2017**, 7, 3336.
- [191] A. Beillard, X. Bantreil, T.-X. Métro, J. Martinez, F. Lamaty, *New J. Chem.* **2017**, 41, 1057.
- [192] a) M.-E. Moret, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5675; b) S. Ren, Z. Xie, *Organometallics* **2008**, 27, 5167; c) M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1042.
- [193] *CCDC-Datenbanksuche vom 14.08.2019.*
- [194] C. Borner, M. T. Wiecha, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4485.
- [195] W. Drescher, C. Borner, D. J. Tindall, C. Kleeberg, *RSC Adv.* **2019**, 9, 3900.
- [196] a) N. Proust, J. C. Gallucci, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2897; b) E. Hasegawa, T. Seida, N. Chiba, T. Takahashi, H. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9632; c) T. Vlaar, R. C. Cioc, P. Mampuy, B. U. W. Maes, R. V. A. Orru, E. Ruijter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 13058.
- [197] J. M. Carr, P. J. Duggan, D. G. Humphrey, J. A. Platts, E. M. Tyndall, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 901.
- [198] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [199] a) *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, **2010-2012**; b) *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, **2014-2015**; c) *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, **2015-2018**; d) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, 42, 339; e) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.*
-

**1994**, 27, 435; f) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837; g) D. Kratzert, J. J. Holstein, I. Krossing, *J. Appl. Cryst.* **2015**, 48, 933; h) D. Kratzert, I. Krossing, *J. Appl. Cryst.* **2018**, 51, 928; i) C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2015**, 41, 466; j) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453; k) V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229; l) H. Putz, K. Brandenburg, *Diamond 4.2.2. – Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany, **2016**; m) H. Putz, K. Brandenburg, *Diamond–Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Bonn, Germany, **2018**; n) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112; o) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3; p) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3; q) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7; r) A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148; s) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171; t) A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 9.

## Danksagung

Auch wenn ich der Autor dieser Arbeit bin, bin ich doch nicht allein für sie verantwortlich, viele andere sind im Laufe der Jahre beteiligt gewesen.

Großer – wenn nicht der größte – Dank geht an Priv- Doz. Dr.Christian Kleeberg. Vielen Dank, dass ich Teil dieses „Arbeitskringels“ sein durfte! Mein Wechsel von der FU Berlin nach Braunschweig ging nicht ganz ohne Beulen an mir vorbei, doch hier habe ich mich direkt wohl gefühlt. Die entspannte Arbeitsatmosphäre, die immer offene Tür bei Fragen und Problemen aber auch die praktischen Tipps im Labor haben das Arbeiten hier zu einer großartigen Zeit werden lassen. Vielen Dank, dass ich mich bei vielen Konferenzen präsentieren durfte und dass du all meine Ergebnisse veröffentlicht hast. Danke, dass ich zu internationalen Konferenzen – Barcelona, Helsinki und Montpellier – aber auch zweimal zum Borchemikertreffen durfte. Teil dieser Borchemikergemeinschaft zu sein, ist toll. Alle kennen die gleichen Probleme und bei einem Bier – oder „leckerem, mildem“ Whiskey und eiskaltem Vodka aus der Espressotasse – können diese gut vergessen werden. Auch, dass ich mich fast schon Kristallograph nennen darf, ist dir zu verdanken – auch wenn ich mich eher wie ein Äffchen fühle, dass weiß, welche Knöpfchen gedrückt werden müssen. Zuletzt noch Danke, dass du dich durch so viele bedruckte Seiten gekämpft hast. Knapp 300 Seiten fast komplett zweimal zu lesen, war bestimmt kein Spaß. Vielen Dank, dass du mir all meine Fehler erklärt hast und auch all die unvollendeten Sätze, die sich eingeschlichen haben.

Prof. Dr. Matthias Tamm, vielen Dank, dass du mein „Chef-Chef“ warst. Ich war auch Teil deines Arbeitskreises, wodurch ich weitere neue Kollegen kennen lernen durfte. Dank der großen Themenvielfalt innerhalb der deiner Arbeitsgruppe habe ich auch Einblicke über den Tellerrand hinweg sammeln können. Vielen Dank für die Übernahme des Zweitprüfers.

Weiterer Dank geht an Prof. Dr. Christoph Jacob für die Übernahme des Vorsitzes meiner Prüfungskommission. Die Überschneidungen unserer Forschungsfelder sind doch eher klein. Vielen Dank, dass Sie sich mit meiner Arbeit auseinandersetzen. Danke auch für das Licht im Dunkel der Cobalt-tis-borylkomplexe.

Dominik de Cassan und Daniel Schmitt-Monreal möchte ich für die Durchführung der DSC-Messung und DFT-Berechnungen danken.

Ich möchte vor allem auch Corinna Borner danken. Ohne dich wären die ersten Monate in Braunschweig bestimmt weniger unterhaltsam geworden. So viel gelacht, wie mit dir, habe ich selten. Wir hatten eine schöne Zeit zusammen, schade, dass sie dann schon so schnell vorbei war. Aber natürlich freue ich mich für dich, dass du den Sprung aus der Uni in die Arbeitswelt so gut geschafft hast.

Ich möchte mich weiterhin beim gesamten IAAC bedanken. Ich war Teil von zwei Arbeitsgruppen – Tamm und Bröring –, wobei natürlich auch die kleinen Arbeitsgruppen – Frank und Walter – nicht fehlen dürfen. Ohne die gute Zusammenarbeit mit allen Arbeitsgruppen würde einiges hier an der Uni nicht funktionieren, dazu gehört natürlich auch das gelegentliche „ausleihen“ von Chemikalien. Im gleichen Zuge möchte ich mich bei allen Serviceabteilungen und dem Sekretariat der Universität bedanken, nur durch die Hilfe von Glasbläsern und Elektrotechnikern läuft alles im Labor glatt, nur Dank Frau Miehe und Frau Giere wurden alle Reisekostenanträge (und vieles andere) zum Klacks und nur durch Elementaranalysen und NMR-Messungen können Substanzen umfassend charakterisiert werden. Und auch bei meinen Studenten möchte ich mich bedanken. So konnte ich lernen, Wissen verständlich zu vermitteln und Verantwortung für die Arbeit von anderen zu übernehmen. Die gemeinsame Arbeit, insbesondere die Betreuung von Bachelor- und Masterarbeiten, war sehr lehrreich.

Großer Dank geht vor allem an Julian Oelmann, Richard Böser und Kirstin Kleeberg. Ihr wart nicht nur Kollegen, sondern seid auch Freunde geworden. Danke, dass ihr den Arbeitsalltag schöner gemacht habt. Danke für unterhaltsame Gespräche während der Mittagspause, gemeinsames Anpöbeln von Studenten im AC-F und dass ich mich zu dir – Kirstin (und auch Christian und Marit) zum Essen einladen durfte.

Sehr großer Dank geht natürlich auch an meine Familie, nicht nur an den engsten Kreis, inzwischen sind wir eine „Großfamilie“ mit vielen Eltern und „Kindern“ geworden. Ihr habt mich bei meinem – wenn auch kurvenreichen – Weg immer unterstützt und bei schwierigen Entscheidungen geholfen. Ohne euch wäre ich nicht da, wo ich jetzt bin. Besonderer Dank geht an meinen Ehemann, vielen Dank, dass du immer für mich da warst und auch auf mich gewartet hast, wenn es im Labor mal länger gedauert hat. Zusammen haben wir über drei Jahre hinweg in zwei verschiedenen Städten gelebt, wir haben sogar den nächsten Schritt in dieser Zeit gewagt.

Zuletzt möchte ich besonders meinem Vater und noch einmal meinem Mann dafür danken, dass ihr beide Teile meiner Arbeit korrekturgelesen habt. Danke, dass ihr so großartige Tippfehler wie „Schrabenachse“, „anschließend“ und „Bildungsgänge“ gefunden habt!